

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

RELATIONS INTERFACE/MORPHOLOGIE DANS LES MÉLANGES DE
POLYMÈRES IMMISCIBLES

JEAN-CHRISTOPHE LEPELERS
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph. D.)
(GÉNIE CHIMIQUE)
AOÛT 1998

© Jean-Christophe Lepers, 1998



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-37378-9

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

RELATIONS INTERFACE/MORPHOLOGIE DANS LES MÉLANGES DE
POLYMÈRES IMMISCIBLES

Présentée par: LEPERS Jean-Christophe

en vue de l'obtention du diplôme de: Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen composé de:

M. CARREAU Pierre J., Ph. D., président

M. FAVIS Basil D., Ph. D., membre et directeur de recherche

M. KAMAL Mussa R., Ph.D., membre

M. FISA Bohuslav, Ph.D., membre

À Claire
À Ludovic

REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de recherche, le Professeur Basil D. Favis pour m'avoir permis de mener à bien cette thèse. Il m'a accueilli dans son groupe de recherche durant cinq ans et tout au long de ces années j'ai pu apprécier sa patience, ses conseils judicieux, sa disponibilité et sa rigueur scientifique. Je le remercie aussi de m'avoir donné l'occasion d'effectuer un stage aux U.S.A. et de m'avoir permis de donner à deux reprises des conférences. Finalement je le remercie de m'avoir soutenu dans les moments où j'en avais le plus besoin et aussi de m'avoir soutenu financièrement durant ces années.

Je voudrais aussi remercier le Fond pour la formation de chercheurs et l'aide à la recherche (FCAR) pour son soutien financier et j'adresse mes remerciements à la compagnie 3M (Minnesota Mining and Manufacturing) pour le soutien financier qu'elle a apporté à ce projet. Je remercie les membres de la *Specialty Film Division* qui m'ont accueilli 2 mois au centre de recherche de 3M à St Paul (MN) et plus particulièrement les Docteurs Susan Kent, Ronald J. Tabar et David T. Okamoto.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du département de Génie chimique de l'École Polytechnique de Montréal: Professeurs, étudiants, associés de recherche et techniciens, pour la bonne humeur et l'humour qu'ils ont toujours su maintenir. Je remercie aussi plus particulièrement certains de mes collègues pour les discussions, les conseils et l'aide qu'ils m'ont apportés tout au long de ma thèse.

Je voudrais aussi remercier le Professeur Rénato Bosisio et son épouse grâce à qui je suis venu au Canada. Je remercie aussi mes parents et ma famille pour m'avoir donné la chance d'être arrivé jusqu'ici. Et surtout je remercie Claire, ma femme, pour m'avoir soutenu, supporté, et encouragé durant toutes ces années.

RÉSUMÉ

Dans cette thèse, les rôles respectifs de la tension interfaciale et de la coalescence sur la taille de la phase dispersée dans des mélanges de polymères immiscibles compatibilisés ont été étudiés. Les travaux ont principalement porté sur les systèmes polypropylène (PP)/polyéthylène téréphtalate (PET) et copolymère d'éthylène et propylène (EPR)/polystyrène (PS). Les copolymères utilisés pour émulsifier ces systèmes sont respectivement un copolymère tribloc poly(styrène-butadiène hydrogéné-styrène) greffé par de l'anhydride maléique (SEBS-g-AM) et un copolymère dibloc poly(styrène-butadiène hydrogéné). Le groupement anhydride du SEBS-g-AM va réagir avec les fins de chaînes hydroxyl du polyéthylène téréphtalate pour former un lien chimique (hémioester) et donc un nouveau copolymère sera formé *in situ* à l'interface dans le mélange. Le pouvoir émulsifiant des copolymères a été évalué grâce à la courbe d'émulsification. Cette courbe présente l'évolution de la taille de la phase dispersée en fonction de la concentration de copolymère dans celle-ci. Un point très important dans ce travail a été de mesurer la tension interfaciale entre les différents polymères en présence ou en absence de copolymère. Ces mesures ont été faites en utilisant la méthode dite du fil cassant (*Breaking Thread*). L'influence de l'état de l'interface sur les propriétés mécaniques du mélange PP/PET a aussi été étudiée. Dans ce cas plus précis, l'étude a porté sur des mélanges ayant subi un étirage biaxial.

Dans un premier temps, il a fallu s'assurer que la méthode de mesure de la tension interfaciale utilisée était applicable aux polymères à l'état fondu, et donc les mesures de la tension interfaciale entre le PP et le PET obtenues à l'aide des méthodes du fil cassant et de la goutte sessile ont été comparées. Des valeurs très semblables ont été obtenues, ce qui a validé cette méthode de mesure. La valeur de la tension interfaciale pour ce système à 280°C est de 12,1mN/m. L'efficacité du SEBS portant 2% d'anhydride sur les mélanges PP/PET contenant 1% et 10% de phase dispersée (PP) a ensuite été étudiée. En ce qui

concerne la morphologie, les deux systèmes ont vu la taille de leur phase dispersée diminuer lorsque le copolymère a été ajouté. À saturation de l'interface, la taille des particules a été diminuée d'un facteur 3.4 pour le mélange concentré (10%) et d'un facteur 1.7 pour le mélange dilué (1%). La diminution observée pour le système concentré a été attribuée à une chute de la tension interfaciale et à une suppression des phénomènes de coalescence. Dans le mélange dilué, il n'y a pas de coalescence et donc la diminution de la taille de la phase dispersée n'a été causée que par la diminution de la tension interfaciale. Les différences de comportements entre ces deux mélanges ont donc exclusivement été attribuées à la diminution de la coalescence par le copolymère. Malgré son efficacité, le copolymère utilisé n'a pas été capable de supprimer la totalité de la coalescence; en effet pour les deux mélanges à saturation de l'interface, la taille des particules du mélange dilué (1%) était inférieure à la taille des particules du mélange concentré.

La tension interfaciale entre le PP et le PET a ensuite été mesurée en présence du compatibilisant. Lorsque le copolymère a été ajouté, la tension interfaciale a diminué jusqu'à une valeur plateau. À saturation de l'interface, la valeur de la tension interfaciale avait diminué d'un facteur 1.7. On a donc conclu qu'une relation directe existe entre la tension interfaciale et la taille de la phase dispersée dans les mélanges polymères en absence de coalescence. Il est important de souligner que les mélanges ont été produits dans un mélangeur interne qui développe essentiellement un écoulement de type cisaillement simple.

Par la suite, afin de mieux comprendre comment la tension interfaciale et la coalescence varient en cours de compatibilisation, une étude de la tension interfaciale et de la morphologie a été menée sur des systèmes partiellement émulsifiés. À cette fin, des SEBS portant entre 0% et 4% d'anhydride maléique ont été utilisés. Tout d'abord, il a été montré qu'au moins 1% d'anhydride doit être greffé sur le copolymère afin que celui-ci soit capable d'émulsifier le mélange. Un optimum a été trouvé lorsque 2% d'anhydride sont

présents sur le SEBS. Ce comportement a été expliqué par le fait qu'à faible concentration, la probabilité que l'anhydride réagisse et que ce lien persiste est trop faible. Cependant, si la concentration en anhydride est trop importante, plusieurs chaînes de PET se grefferont et, à cause de l'encombrement stérique, l'efficacité du copolymère diminuera.

L'étude sur les différents niveaux d'émulsification a montré que plus le copolymère est efficace, plus la tension interfaciale entre les deux phases sera faible et plus la coalescence résiduelle dans le mélange sera faible. Afin de déterminer si la suppression de la coalescence et la diminution de la tension interfaciale se produisent simultanément ou, si un des deux phénomènes arrive à son optimum avant l'autre, une comparaison de la courbe d'émulsification pour le mélange PP/PET 1/99 et 10/90 a été effectuée à des concentrations en compatibilisant inférieures à la concentration de saturation. Le compatibilisant était le SEBS portant 2% d'anhydride. La différence de comportement entre les deux mélanges a permis d'isoler l'évolution de la coalescence en cours d'émulsification. Il a été montré que lorsque le copolymère est graduellement ajouté au mélange, la tension interfaciale et la coalescence vont simultanément diminuer pour atteindre leur minimum en même temps à saturation de l'interface. En comparant les mesures effectuées et les prédictions obtenues par le modèle rhéologique de Lee et Park, il a été conclu que ce modèle est apte à décrire correctement le comportement de la coalescence dans les mélanges de polymères compatibilisés.

Pour poursuivre, la même démarche d'analyse a été appliquée au mélange EPR/PS (20/80) compatibilisé par du SEB. Ce mélange a été choisi car il est compatibilisé par des copolymères de masses et d'architectures connues ajoutés directement dans le mélange. Pour le système EPR/PS, deux copolymères (SEB) ont été choisis: un copolymère symétrique (53% de styrène) et un copolymère asymétrique (30% de styrène). Comme précédemment, la tension interfaciale entre les deux polymères décroît en présence d'un

copolymère. Cette décroissance a été comparée à deux modèles thermodynamiques. Les allures prédites par les modèles semblaient bien correspondre aux données expérimentales. Cependant les deux modèles prédisent une diminution de la tension interfaciale pour des concentrations de copolymères très faibles. Pour le système étudié, la diminution de la tension interfaciale s'est produite à des concentrations en copolymères nettement plus élevées. Il a donc été conclu que les modèles sous-estimaient la concentration de copolymère nécessaire et aussi que dans les macromolécules, les cinétiques de diffusions sont un facteur limitant la saturation de l'interface. L'étude de la morphologie du système compatibilisé par le copolymère symétrique associée à l'étude de la tension interfaciale a montré que pour ce système, la suppression de la coalescence par le copolymère est le facteur dominant la diminution de la phase dispersée.

L'efficacité des copolymères (symétrique et asymétrique) sur la diminution de la tension interfaciale dans le système EPR/PS a été comparée. Ces deux copolymères ont eu des comportements relativement similaires avec une efficacité légèrement supérieure pour le copolymère asymétrique ce qui semble en désaccord avec les théories thermodynamiques. La tension interfaciale du système EPR/PS en présence d'un copolymère de haute masse moléculaire a aussi été mesurée et on a constaté que l'efficacité de celui-ci n'était pas meilleure malgré sa masse. Il a donc été conclu que, dans la gamme de masse moléculaire dans laquelle nous travaillions, la masse moléculaire du copolymère n'influait pas son efficacité sur la diminution de la tension interfaciale. Il a aussi été avancé que dans les systèmes polymères, les phénomènes de diffusion pouvaient entraîner des problèmes de mesure de la tension interfaciale pour des mélanges compatibilisés. Finalement, par une étude morphologique, il a pu être mis en évidence que le copolymère symétrique diminuait plus la taille de la phase dispersée que le copolymère asymétrique. Cette diminution a été reliée à son aptitude à diminuer la coalescence. En effet, le copolymère dibloc possède un bloc styrène plus long, ce bloc étant situé à l'interface et

étant dirigé vers l'extérieur des particules de EPR, c'est lui qui va empêcher que les gouttes de phase dispersée puissent coalescer. Ce phénomène explique pourquoi, dans cette étude, le copolymère symétrique a été plus efficace pour supprimer la coalescence.

Finalement, afin de relier l'état de l'interface aux propriétés mécaniques, l'effet de l'addition du SEBS-g-2%AM sur les propriétés mécaniques des mélanges PP/PET 10/90 et 20/80 étirés biaxialement a été étudié. Dans cette étude il a été montré que, lors de l'étirage du PET, l'orientation des chaînes moléculaires va augmenter les propriétés mécaniques en traction de celui-ci. Si une deuxième phase (PP) est ajoutée au PET, une décohésion va apparaître à l'interface du matériau lors de l'étirage biaxial. Cette décohésion entraînera l'apparition de vides remplis d'air dans le matériau et donc les chaînes de PET pourront se relaxer. Les propriétés en traction vont s'en trouver grandement affectées. Lorsqu'un copolymère est ajouté au système, celui-ci en se localisant à l'interface entre le PP et le PET, va induire une adhésion entre ces deux phases. Dès lors, les volumes d'air vont diminuer et le matériau va petit-à-petit retrouver une orientation et donc de meilleures propriétés. Cependant, les mélanges contenant 20% de phase dispersée contenaient une fraction d'air résiduelle même à saturation de l'interface. Pour les deux systèmes (10% et 20% de PP) il a été constaté que la quantité d'air est directement reliée à la saturation de l'interface par le copolymère. En ce qui concerne le module en traction des mélanges, les échantillons contenant 10% de PP ont atteint un maximum avant la saturation de l'interface tandis que les mélanges 20/80 ont vu leurs propriétés atteindre un optimum aux concentrations auxquelles l'interface était saturée. Ceci fut expliqué par le fait que, même à saturation de l'interface, des phénomènes de décohésion se produisaient dans le mélange 20/80 PP/PET.

En conclusion, cette thèse a montré que dans les mélanges polymères compatibilisés, en absence de coalescence, il existe une relation directe de proportionnalité entre la taille de la phase dispersée et la tension interfaciale. Dès lors, la comparaison des

courbes d'émulsification pour des systèmes dilués (pas de coalescence) et concentré (coalescence présente) permet d'isoler l'effet du copolymère sur la suppression de la coalescence dans le mélange. Il a aussi été montré que, dans le système PP/PET étudié, lorsque l'on ajoute le copolymère la suppression de la coalescence et la diminution de la tension interfaciale sont fonctions de la saturation de l'interface par le copolymère et que ces trois facteurs atteignent leur maximum à la même concentration en copolymère. Il a aussi été montré que lors de l'utilisation de polymères de hautes masses moléculaires, les théories thermodynamiques classiques ne sont plus capables de prédire le comportement de la tension interfaciale lors de l'addition d'un copolymère. L'importance de la taille du bloc du copolymère de même nature que la matrice sur la suppression de la coalescence dans le mélange a été mise en évidence. Finalement, lors du processus d'étirage biaxial, il a été montré qu'il existe une relation directe entre l'état de l'interface (la morphologie) et l'adhésion entre la matrice et la phase dispersée.

ABSTRACT

In the present work, the relative role of interfacial tension and coalescence in controlling dispersed phase reduction during the compatibilization of polymer blends has been studied. The work was done on polyéthylene terephthalate (PET) / polypropylene (PP) blends and ethylene propylene copolymer (EPR)/ polystyrene (PS) blends. The blends were respectively compatibilized by a triblock copolymer poly(styrene hydrogenated butadiene styrene) grafted with maleic anhydride (SEBS-g-MA) and by a poly(styrene hydrogenated butadiene) diblock copolymer (SEB). The maleic anhydride will react with the hydroxyl end-groups of the PET. An *in situ* copolymer will be formed at the interface. The efficacy of the copolymer was investigated by using the emulsification curve which described the dispersed phase size evolution as a function of the concentration of copolymer concentration. The interfacial tension was measured by the breaking thread method. Finally the influence of the interface on the mechanical properties of biaxial stretched samples was studied.

The breaking thread and the sessile drop methods have been used to evaluate the interfacial tension between a polypropylene (PP) and a polyethylene-terephthalate (PET). An excellent correlation was found between the two. The interfacial tension between the two polymers was found to be 12.1mN/m at 280°C. The morphology of PP/PET 1/99 and 10/90 blends compatibilized by a SEBS-g-MA were studied. For the 10/90 blend, the addition of the compatibilizer leads to a typical emulsification curve and a decrease by 3.4 in dispersed phase size is observed. For the 1/99 blend, a reduction by 1.7 in particle size is observed. In the latter case, this decrease can only be attributed to the decrease of the interfacial tension. For the 10/90 blend, the decrease can be attributed to both the decrease of the interfacial tension and of the coalescence. The morphology of

PP/PET 1/99 and 10/90 blends were compared in order to establish the role of the coalescence on the dispersed phase size reduction. Despite its efficacy, the copolymer was not able to suppress all the coalescence present in the 10/90 blend.

The breaking thread technique was then used to evaluate the interfacial tension of these blends at various levels of a styrene-ethylene butylene styrene grafted with maleic anhydride (SEBS-g-MA) compatibilizer. The interfacial tension was decreased by a factor 1.7 when the copolymer was added. A direct relationship between the drop in dispersed phase size for the 1/99 PP/PET blend and the interfacial tension reduction was found for this predominantly shear mixing device.

How the relative role of coalescence suppression and interfacial tension reduction influence the particle size at various levels of in-situ compatibilization was then studied. By modifying the concentration of MA grafted on the SEBS, different levels of emulsification of the blends were obtained. A concentration of 1% MA on the copolymer was necessary to insure its efficacy as interfacial modifier. An optimum at 2% MA was found.

By distinguishing the relative role of interfacial tension and coalescence suppression in diminishing particle size it is shown that varying degrees of residual coalescence remain depending on the level of %MA in the copolymer. A detailed study of the 2%MA system below interfacial saturation was carried out to shed further light on the dependence of coalescence suppression on emulsification level and interfacial coverage. After separating out the contribution of interfacial tension on particle size reduction, it is shown that coalescence suppression for this system increases gradually with areal density of modifier at the interface right up to the region of interfacial saturation. Finally, the interfacial and morphological data were used to test the ability of the Lee and Park model to describe

coalescence in polymer blends. Reasonable agreement was found between the parameter c_1 describing the coalescence in that model and the trends related to residual coalescence from this study.

The relative role of interfacial tension and coalescence in controlling dispersed phase reduction during the compatibilization of a EPR/PS blend was then studied. Two diblock copolymers were used to compatibilize the blend. The diblocks differed in that one contained 53%styrene (symmetric diblock) and the other 30% styrene (asymmetric diblock). The interfacial tension measurement was performed using the breaking thread technique and was decreased when the copolymers were added. The results were compared to both the Noolandi et al. and Leibler theoretical predictions. The shape of the interfacial tension decrease was well described by the theories. Nevertheless, values predicted by the theories disagree with that measured experimentally. That was attributed to the diffusion problems present in the polymers. The morphology was tracked using an emulsification curve and through a comparison of this data with the interfacial tension results, it was possible to estimate the relative role of interfacial tension and coalescence reduction in particle size reduction phenomena.

The efficacy of both copolymers was then compared. The asymmetrical copolymer was found to decrease more the interfacial tension than the symmetrical one. Nevertheless, the symmetrical copolymer was more efficacy in reducing the dispersed phase size. That was attributed to his ability to reduce a much of coalescence.

Finally, the influence of the addition of a copolymer on the properties of biaxially stretched PP/PET is studied. For the PET, biaxial stretching results in an improvement of the properties caused by chain orientation. Blending with the PP leads to the occurrence of decohesion phenomena between both polymers. That decohesion leads to the apparition of air at the interface in the stretched samples. The decohesin decreases the orientation;

the net result of which are diminished properties. When a copolymer is added to the blend, the modulus and stress at break after stretching are dramatically improved compared with the uncompatibilized blend. It is shown for the 10%PP/90%PET blend, where decohesion was entirely suppressed by addition of the interfacial modifier, that maximum property improvement occurs at copolymer levels below interfacial saturation. WAXS measurements on the uncompatibilized biaxially stretched system demonstrate an isotropic system with respect to molecular orientation. Upon addition of the interfacial modifier preferential chain orientation is observed in the machine and transverse direction. This is related to the suppression of the decohesion around the dispersed phase caused by the increased adhesion between the matrix and the dispersed phase. The decohesion process and the influence of an interfacial modifier on that phenomenon was measured quantitatively by estimating the density of the stretched blends.

To conclude, a direct relationship between the drop in dispersed phase size for the dilute polymer blends and the interfacial tension reduction was found. The morphology of concentrated and diluted blends were compared in order to establish the role of the coalescence on the dispersed phase size reduction. In the PP/PET blends it is shown that coalescence and interfacial tension for this system decrease gradually with areal density of modifier at the interface right up to the region of interfacial saturation. It has been shown that when homopolymers and copolymers of high molecular weights are blended, the thermodynamical theories are not able to correctly describe the effect of the copolymers on the interfacial tension. The influence of the length of each block of a block copolymer on the coalescence has been established. Finally, a direct relationship between the interface saturation and the adhesion matrix/dispersed phase size was found.

TABLE DES MATIÈRES

Dédicace	iv
Remerciements	v
Résumé	vi
Abstract	xii
Table des matières	xvi
Liste des tableaux	xxi
Liste des figures	xxiii
Liste des sigles et abréviations	xxviii
Liste des annexes	xxxi
 Chapitre I: Introduction et objectifs	 1
1.1 Introduction	1
1.2 Objectifs	3
 Capitre II: Théories et revue de la littérature	 6
2.1 Immiscibilité dans les mélanges de polymères	6
2.2 Modèles théoriques prédisant la taille de la phase dispersée	7
2.3 Modèles théoriques prédisant la coalescence dans les mélanges binaires ..	9
2.4 La tension interfaciale	14
2.4.1 Définition	14
2.4.2 Mesure de la tension interfaciale	17
2.4.2.1 Méthode de la goutte sessile.	17
2.4.2.2 Méthode de la goutte pendante	18
2.4.2.3 Méthode de la goutte rotative	20
2.4.2.4 Méthode du fil cassant	20

2.5 La compatibilisation dans les mélanges polymères	25
2.5.1 Effet de la compatibilisation sur la tension interfaciale	26
2.5.2 Effet de la compatibilisation sur la taille de la phase dispersée	32
2.6 Revue de la littérature concernant les mélanges de polymères utilisés	33
2.6.1 Les mélanges polyéthylène téréphtalate/ polyolefines	33
2.6.2 Les mélanges polystyrène/polyolefines	36
2.7 Effet de l'étirage biaxial sur le polyéthylène téréphtalate	38
 Chapitre III: Synthèse des articles	 40
 Chapitre IV: Étude des rôles respectifs de la coalescence et de la tension interfaciale sur le contrôle de la taille de la phase dispersée dans le mélange polyéthylène téréphtalate/polypropylène	 50
4.1 Introduction	52
4.2 Theoretical Background	54
4.2.1 The Breaking Thread Method	54
4.2.2 The Sessile Drop Method	58
4.3 Materials and methods	60
4.3.1 materials	60
4.3.2 Blend Preparation	61
4.3.3 Microscopic Observation and Image Analysis	61
4.3.4 Rheological Measurement	62
4.3.5 Breaking Thread	64
4.3.6 Sessile Drop	64
4.4 Results	66
4.4.1 Interfacial Tension for the PET/PP Blend	66
4.4.2 Effect of the Modifier on the Interfacial Tension.	66
4.4.3 Effect of Modifier on the Morphology.	68

4.5 Discussion	71
4.6 Conclusions	76
4.7 References	77

Chapitre V: Influence du degré d'émulsification sur la tension interfaciale et la coalescence dans un mélange polyéthylène téréphtalate/polypropylène

compatibilisé.	79
5.1 Introduction	81
5.2 The Lee and Park model	86
5.3 Materials and methods	88
5.3.1 Materials	88
5.3.2 Blend Preparation	89
5.3.3 Microscopic Observation and Image Analysis	90
5.3.4 Rheological Measurement.	91
5.3.5 Breaking Thread	92
5.4 Results and discussion	96
5.4.1 Effect of Maleic Anhydride Grafting Level on Emulsification and Interfacial Tension.	96
5.4.2 Relative role of interfacial tension and coalescence	103
5.4.3 Comparison to the Lee and Park Model	110
5.5 Conclusions	113
5.6 References and notes	114

Chapitre VI: Étude de la diminution de la tension interfaciale et de la suppression de la coalescence dans des mélanges EPR/ PS compatibilisés par des copolymères diblocs

6.1 Introduction	120
------------------------	-----

6.2 Materials and methods	122
6.2.1 Materials	122
6.2.2 Blend preparation	123
6.2.3 Rheological measurement.	124
6.2.4 Breaking Thread Technique	126
6.3 Results and discussion	128
6.3.1 Interfacial tension of the pure polymers.	128
6.3.2 Compatibilization by the symmetrical diblock copolymer	128
6.3.2.1 Effect of the modifier on the interfacial tension.	128
6.3.2.2 Comparison with theory	130
6.3.2.3 Effect of the interfacial tension and the coalescence on the morphology	138
6.3.3 Comparison of Symmetrical vs Asymmetrical Diblock Copolymer	141
6.4 Conclusions	146
6.5 References and notes	147

Chapitre VII: Relation entre l'interface et les propriétés dans les mélanges

polypropylène/polyéthylène téréphtalate compatibilisés	150
7.1 Introduction	152
7.2 Materials and methods	155
7.2.1 Materials	155
7.2.2 Blend preparation	155
7.2.3 Biaxial stretching	156
7.2.4 Morphological and image analysis of non-stretched films	156
7.2.5 Mechanical measurements	158
7.2.6 Density measurement	160
7.2.7 WAXS measurement.	160

7.3 Results and discussion	161
7.3.1 Unstretched blend	161
7.3.1.1 Emulsification	161
7.3.1.2 Void Volume	167
7.3.1.3 Mechanical properties	167
7.3.2 Effect of biaxial stretching	170
7.3.2.1 Pure PET	170
7.3.2.2 Binary PET/PP blends.	170
7.3.2.3 Compatibilized PET/PP Blends	178
7.3.3 Relationship between the state of the interface and mechanical properties	184
7.4 Conclusions	185
7.6 References and notes	187
 Chapitre VIII: Conclusions et recommandations	189
 Chapitre IX: Bibliographie	195

LISTE DES TABLEAUX

Table 4.1: Average molecular weight for the different polymers.	60
Table 4.2: Zero shear viscosity obtained for the pure homopolymer used in the breaking thread method.	62
Table 4.3: Viscosity ratio, wavelength number and omega function for the homopolymer systems.	64
Table 4.4: Interfacial tension for the PP/PET system obtained by the breaking thread and sessile drop methods.	66
Table 4.5: Dispersed phase size (d_v) without compatibilizer and with a saturated interface for 1/99 and 10/90 PP/PET blends and interfacial tension between PP and PET without compatibilizer and at saturation	74
Table 5.1: Average Molecular Weight and Maleic anhydride content for the different polymers used	89
Table 5.2: Viscosities of the polymers used	92
Table 5.3: Morphological characteristics for PP/PET 10/90 compatibilised by SEBS-g-MA	100
Table 5.4: Interfacial tension between PP/copolymer (matrix) and PET (thread) as a function of the copolymer used	101
Table 5.5: Relative reduction of the interfacial tension, dispersed phase size and coalescence at saturation of the PET/PP 90/10 blends with different copolymers	106
Table 5.6: C_1 parameter of the Lee and Park model for different blends.	111
Table 6.1: Properties of the polymer used	123
Table 6.2: Interfacial Tension Parameters: (Zero shear viscosity, Viscosity Ratio, and Omega Function (PS Thread in EPR and/or EPR/SEB matrix)	124

Table 6.3: Dispersed phase size (d_v) and Interfacial Tension Data for the EPR/PS Blends.	138
Table 6.4: Relative reduction of the interfacial tension, dispersed phase size and coalescence of the EPR/PS 80/20 blends at interfacial saturation with diblock copolymers.	141
Table 7.1: Mechanical properties of unstretched polymers and blends	159
Table 7.2: Mechanical properties stretched blends and polymers	159
Table 7.3: Experimental and calculated values (in degrees) of the Bragg angle (2θ) for different polyethylene terephthalate and isotactic polypropylene	161
Table 7.4: Morphological characteristics of the PP/PET blends.	164

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1:	Évolution de la taille (r) en fonction du nombre Ca/r dans un mélange binaire. La ligne solide représente la frontière au dessus de laquelle il n'y a pas de coalescence. La ligne pointillée représente la limite de Taylor (Elmendorp <i>et al.</i> , 1986	13
Figure 2.2:	Schéma représentant les paramètres mesurés lors de la mesure de la tension interfaciale à l'aide de la technique de la goutte sessile (Hartland <i>et al.</i> , 1976).	19
Figure 2.3:	Schéma représentant les paramètres mesurés lors de la mesure de la tension interfaciale à l'aide de la technique de la goutte pendante (Demarquette <i>et al.</i> 1994).	19
Figure 2.4:	Schéma représentant les paramètres mesurés lors de la mesure de la tension interfaciale à l'aide de la technique du fil cassant	23
Figure 4.1:	Distortion amplitude in a PET thread embedded in a matrix of PP as a function of time. Experiments on two different thread diameters are shown	56
Figure 4.2:	Rayleigh instability observed for a PET thread embedded in a matrix of PP	59
Figure 4.3:	Rheological curves at 280°C for a) the pure PP, b) the pure PET.	63
Figure 4.4:	Dependence of the interfacial tension between PP (matrix) and PET (thread) as a function of the percentage of copolymer in the matrix.	67
Figure 4.5:	Dispersed phase size as a function of the amount of copolymer (based on the dispersed phase) in a PP/PET 10/90 system.	69
Figure 4.6:	Dispersed phase size as a function of the amount of copolymer (based on the dispersed phase) in a PP/PET 1/99 system.	70

Figure 4.7:	Dispersed phase size as a function of the amount of copolymer (based on the dispersed phase) for PP/PET 1/99 and PP/PET 10/90. The relative contribution of reduced coalescence and interfacial tension are shown.	72
Figure 5.1:	Rheological curves at 280°C for the pure PP, the pure PET and the 10/90 SEBS G2/PP blend.	93
Figure 5.2:	Distortion amplitudes versus time for PET threads embedded in a matrix of SEBS-g-MA/PP. Experiments on threads having a radius between 40 and 45 μm are shown.	95
Figure 5.3:	Dependence of the dispersed phase size for 10/90 PP/PET as a function of the % copolymer in the dispersed phase for the SEBS NG and SEBS-g-MA G0.5 copolymers.	97
Figure 5.4:	Dependence of the dispersed phase size for 10/90 PP/PET as a function of the % copolymer in the dispersed phase for the SEBS-g-MA 1% , 2% and 4% copolymers. Also shown is the 1/99 PP/PET blend compatibilized by SEBS-g MA 2%. The plateau value of that latter blend demonstrates the baseline for full coalescence suppression and full interfacial tension reduction for this system.	98
Figure 5.5:	SEM micrographs of 10/90 PP/PET compatibilized with 10% copolymer in the dispersed phase for copolymers of different grafting levels (Magnification: 3500X). a) SEBS-g-1%MA b)SEBS-g-2%MA c) SEBS-g-4%MA	99
Figure 5.6:	Per-cent reduction in the particle size and interfacial tension of 10/90 PP/PET for various levels of % MA grafting. The portion related to coalescence suppression and interfacial tension reduction are shown	105

Figure 5.7.a:	Reduced diameter as a function of areal density of the G2 copolymer at the interface for the 1/99 PP/PET and 10/90 PP/PET blends. The former illustrates the reduction due to interfacial tension while the latter represents the combined influence of interfacial tension and coalescence suppression.	108
Figure 5.7.b:	Illustration of the contribution of coalescence suppression to the reduced diameter for the 10/90 PP/PET blend obtained from the difference of the two curves shown in 7a.	109
Figure 5.8 :	Evolution with time of the normalized interfacial area predicted for the Lee and Park model for the 10/90 PP/PET compatibilized by 10% SEBS-g-MA 2% in the stress growth and relaxation experiment.	112
Figure 6.1:	Distortion amplitude versus time in a PS thread embedded in a matrix of EPR/Copolymer. Three cases are shown: PS/EPR; PS/EPR/CAP4741 and PS/EPR/PD1.	125
Figure 6.2:	Rheological curves at 200°C for the PS, EPR and the EPR/PD1 and EPR/CAP4741 90/10 blends.	127
Figure 6.3:	Dependence of the interfacial tension between EPR (matrix) and PS (thread) as a function of the wt % of PD1 copolymer in the matrix.	129
Figure 6.4:	Dependence of the interfacial tension between EPR (matrix) and PS (thread) as a function of the vol% of copolymer in the matrix, comparison with the Noolandi theory.	132
Figure 6.5:	Dependence of the interfacial tension between EPR (matrix) and PS (thread) as a function of Ln of copolymer (vol%) in the matrix. Comparison with the Leibler dry brush theory.	136

Figure 6.6:	Emulsification curve for the system 80% PS/ 20%EPR, modified with the interfacial agent PD1. The interfacial agent concentration is given in wt% based on the minor phase.	139
Figure 6.7:	Effect of interfacial agent block symmetry on the interfacial tension between EPR (matrix) and PS (thread) as a function of the wt % of copolymer in the matrix. PD1 is a symmetrical diblock; CAP 4741 and CAP 4745 are asymmetrical diblocks.	142
Figure 6.8:	Effect of interfacial agent chemical composition on emulsification as studied by dispersed phase size evolution as a function of the wt% copolymer(based on the weight of dispersed phase). PD1 is a symmetrical diblock; CAP 4741 is an asymmetrical diblock.	145
Figure 7.1:	Dependence of the temperature and of the X and Y draw ratio with time during the biaxial stretching.	157
Figure 7.2.a:	Emulsification curves for the 10/90 PP/PET blends. The concentration region for interfacial saturation is shaded.	162
Figure 7.2.b:	Emulsification curves for the 20/80 PP/PET blends. The concentration region for interfacial saturation is shaded.	163
Figure 7.3:	Dependence of the dispersed phase size as a function of the dispersed phase concentration.	166
Figure 7.4:	Young's modulus as a function of the % copolymer in the dispersed phase for the 10/90 and 20/80 PP/PET unstretched blends in the machine and transverse direction.	168
Figure 7.5:	Stress at break as a function of the % copolymer in the dispersed phase for the 10/90 and 20/80 PP/PET unstretched blends in the machine and transverse direction.	169
Figure 7.6.a:	Film plate WAXS patterns of the as-drawn sequential films. MD vertical and TD horizontal. Pure PET	171

- Figure 7.6.b: Film plate WAXS patterns of the as-drawn sequential films. MD vertical and TD horizontal. PP/PET (10/90) non-compatible. . . 172
- Figure 7.6.c: Film plate WAXS patterns of the as-drawn sequential films. MD vertical and TD horizontal. PP/PET (10/90) with 10% SEBS-g-MA in the PP 173
- Figure 7.7: Morphology of the stretched blends. a) PP/PET (20/80) non-compatible (magnification 500x). PP/PET (20/80) with 10% SEBS-g-MA in the PP, b) (magnification 1000x) c). (magnification 3000x) 175
- Figure 7.8: Void volume as a function of the dispersed phase composition for the uncompatibilized biaxially stretched blend samples. The solid ligne demonstrates the interfacial area dependance. 177
- Figure 7.9: Void volume as a function of the % interfacial modifier in the 10/90 and 20/80 biaxially stretched blend. 179
- Figure 7.10.a: Young's modulus as a function of the % copolymer in the dispersed phase in the machine and transverse direction for the 10/90 PP/PET stretched blends. The critical concentration for interfacial saturation is shown 180
- Figure 7.10.b: Young's modulus as a function of the % copolymer in the dispersed phase in the machine and transverse direction for the 20/80 PP/PET stretched blends. The critical concentration for interfacial saturation is shown. 181
- Figure 7.11: Stress at break as a function of the % copolymer in the dispersed phase in the machine and transverse direction for the 10/90 and 20/80 PP/PET stretched blends. The critical concentration for interfacial saturation is shown. 182

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Symboles de l'alphabet latin:

A:	aire interfaciale
a:	constante de la maille cristalline
\bar{a} :	Longueur statistique d'un segment de monomère
b:	constante de la maille cristalline
b:	fonction tabulée (goutte sessile)
Ca:	nombre capillaire
c:	constate de la maille cristalline
c_1 :	paramètre (Lee et Park)
c_2 :	paramètre (Lee et Park)
c_3 :	paramètre (Lee et Park)
D:	facteur de forme d'une goutte (Taylor)
D:	taille de l'interface
d_n :	diamètre moyen en nombre
d_v :	diamètre moyen en volume
d_1 :	paramètre (Lee et Park)
d_2 :	paramètre (Lee et Park)
d_3 :	paramètre (Lee et Park)
d^* :	diamètre d'une particule
d_c^* :	diamètre d'équilibre de Taylor
E_{DK} :	energie de rupture du "Bulk"
f:	fonction du rapport de viscosité
G:	énergie libre de Gibbs
g:	accélération terrestre

H:	enthalpie
H:	fonction tabulée
h:	épaisseur du film
h_c :	épaisseur critique du film
K:	constante de Boltzman
k_{ij} :	composants du tenseur gradient de vitesse
L:	longueur du fil
N:	degré de polymérisation du copolymère
M_n :	masse moléculaire moyenne en nombre
M_w :	masse moléculaire moyenne en volume
P:	degré de polymérisation du polymère
P_r :	probabilité de collision
P_{coll} :	probabilité de collision
P_{drain} :	probabilité de coalescence
p:	rapport des viscosité
Q:	aire interfaciale
q:	coefficient angulaire
q_{ij} :	composants du tenseur d'orientation
R:	rayon de la fibre
R_0 :	rayon initial de la fibre
Re:	nombre de Reynolds
r:	rayon d'une particule
r1:	dérivée première
r2:	dérivée seconde
S:	entropie
T:	température
t:	temps
w:	travail d'adhésion

W_a : degré d'immiscibilité
 X_{90} : fonction tabulée
 z : axe le long de la fibre

Symboles de l'alphabet grec:

α : amplitude de la distortion
 α_0 : amplitude initiale de la distortion
 γ : tension de surface
 $\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement
 η_0 : viscosité au plateau newtonnien
 η_m : viscosité de la matrice
 η_d : viscosité de la phase dispersée ou du fil
 θ : angle
 λ : longueur d'onde
 λ_m : longueur dominante
 χ : paramètre de Flory
 χ_m : nombre d'onde
 ρ : masse volumique
 σ : tension interfaciale
 σ_0 : tension interfaciale dans le système binaire
 Σ : aire interfaciale
 ϕ : fraction volumique
 ω : vitesse de rotation
 Ω : fonction tabulée

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE I: LA MÉTHODE DU FIL CASSANT..	215
--	------------

CHAPITRE I

INTRODUCTION ET OBJECTIFS

1.1 Introduction

Les mélanges de polymères représentent, à l'heure actuelle, le domaine connaissant la croissance la plus importante dans l'industrie des polymères. Ce succès peut être expliqué par le fait que cette industrie est toujours en demande de nouveaux matériaux à haute performance et possédant des propriétés spécifiques. Il existe deux voies pour obtenir de tels matériaux: la synthèse de nouveaux polymères, ou le mélange de deux polymères commerciaux existant déjà afin de combiner leurs propriétés.

La production d'un nouveau polymère par synthèse est une méthode ardue et relativement onéreuse car il faudra déterminer la structure du polymère en fonction des propriétés que l'on désire obtenir. Par la suite, il faudra synthétiser cette structure et évaluer si les propriétés du nouveau polymère correspondent au produit désiré. Il faudra ensuite adapter le protocole de synthèse afin de pouvoir produire du polymère à grande échelle et éventuellement, il faudra mettre au point de nouveaux réacteurs de polymérisation avec tous les problèmes que cela peut poser. Finalement le produit pourra être mis sur le marché.

En contre-partie, l'obtention de nouveaux matériaux par voie de mélange semble être une solution beaucoup plus adéquate car moins coûteuse. En effet, par cette méthode, on prend deux polymères commerciaux existant que l'on mélange afin d'obtenir un nouveau produit combinant de manière synergique les propriétés des composés le constituant. Ce mélange se fait habituellement dans une extrudeuse, outil généralement utilisé pour la mise en oeuvre des matières plastiques. Il n'est donc pas nécessaire de développer des synthèses coûteuses.

Contrairement aux métaux qui sont habituellement miscibles (alliages), les polymères ne sont que partiellement miscibles voire totalement immiscible. Dès lors, le mélange de deux polymères va, dans la plupart des cas, mener à l'obtention d'un matériau hétérogène biphasé. Ce mélange sera constitué d'une matrice (généralement le polymère majoritaire) dans laquelle sera dispersé le polymère présent minoritairement. Une analogie peut être faite entre un tel système et un mélange d'huile et d'eau. Lorsque ce système est soumis à un cisaillement, un des composants est dispersé sous forme de gouttelettes grossières. Les deux composants en présence possédant une énergie de surface différente, il en résultera une tension interfaciale entre les deux phases; la phase dispersée va donc tendre à minimiser son aire de contact avec la matrice. En outre cette différence d'énergie de surface va avoir un effet défavorable sur l'adhésion entre les deux phases.

Comme on peut le voir, l'utilisation de mélanges polymères cause un déficit majeur car un mélange biphasé dont une des phases est dispersée sous forme de gouttelettes n'ayant que peu d'adhésion avec la matrice risque d'avoir de piètres propriétés mécaniques. Dans un tel système, deux caractéristiques principales vont régir les propriétés du mélange: l'état de l'interface et la morphologie du mélange (taille et forme de la phase dispersée). Ces caractéristiques peuvent être fortement influencées par la possibilité de créer de l'adhésion entre les deux phases. Outre la possibilité de faire réagir ou interagir ensemble les deux homopolymères d'un mélange, l'adhésion peut être améliorée en ajoutant un copolymère au système. Ce copolymère comporte habituellement des segments chimiquement identiques à chaque homopolymère, ou comporte un groupe réactif capable de réagir avec les chaînes moléculaires d'une des deux phases. Le copolymère va donc venir se localiser à l'interface diminuant la tension interfaciale tout en augmentant l'adhésion en créant un ancrage des chaînes de copolymères dans chacune des phases du mélange. On appelle cela la compatibilisation d'un mélange.

Lorsqu'un copolymère est ajouté au mélange et qu'il vient se localiser à l'interface plusieurs phénomènes vont se produire. Tout d'abord, pour des raisons thermodynamiques, l'énergie interfaciale et donc la tension interfaciale entre les deux homopolymères va décroître. Cette diminution aura comme conséquence une diminution de la taille de la phase dispersée. De plus, les mélanges de polymères étant généralement fortement concentrés (entre 10% et 20% de phase dispersée), les phénomènes de coalescence seront fortement présents dans ces systèmes. Dès lors, outre son influence sur la tension interfaciale, le copolymère sera aussi capable de diminuer voir de supprimer cette coalescence. Le copolymère diminuera donc la taille de la phase dispersée à cause de ces deux phénomènes.

1.2 Objectifs

Un grand nombre de travaux décrivant l'influence de la tension interfaciale sur la taille d'une goutte existe pour des fluides Newtonien, et ce dans différents types d'écoulement. D'un autre côté, plusieurs auteurs ont essayé de comprendre quels sont les mécanismes qui gouvernent la coalescence et surtout comment influencer cette coalescence. Malheureusement, la plupart de ces travaux se sont limités au cas d'une ou de deux gouttes dispersées dans une matrice. De plus ces études ont, pour la plupart d'entre elles, été effectuées avec des fluides modèles possédant de basses masses moléculaires et ayant un comportement idéal. Dans ce travail, on s'intéressera à établir quels sont les rôles respectifs de la tension interfaciale et de la coalescence sur le contrôle de la taille de la phase dispersée, ou encore, comment l'état de l'interface va interagir sur la morphologie par l'intermédiaire de ces deux paramètres. Parallèlement, la tension interfaciale étant un paramètre très important dans le cas présent, la mesure de celle-ci dans un système polymère compatibilisé sera aussi examinée. Une étude de l'influence de la saturation de l'interface sur certaines propriétés mécaniques sera aussi menée.

Pour atteindre nos objectifs, les mélanges polypropylène (PP)/polyéthylène téréphtalate (PET) et copolymère d'éthylène et propylène (EPR)/polystyrène (PS) ont été étudiés. Ces mélanges ont été compatibilisés respectivement par un copolymère tribloc poly(styrène-butadiène hydrogéné-styrène) greffé par de l'anhydride maléïque SEBS-g-AM et un copolymère dibloc poly(styrène-butadiène hydrogéné). Le pouvoir émulsifiant des copolymères a été évalué grâce à la courbe d'émulsification, courbe présentant l'évolution de la taille de la phase dispersée en fonction de la concentration de copolymère. La tension interfaciale entre les différents polymères en présence ou en absence de copolymère a été mesurée en utilisant la méthode dite du fil cassant (*Breaking Thread*).

Tout d'abord, en comparant la taille de la phase dispersée dans un mélange dilué (pas de coalescence) et la tension interfaciale, la relation entre ces deux paramètres sera établie. Afin d'isoler l'effet de la coalescence sur la taille de la phase dispersée, les morphologies dans des systèmes dilués et concentrés seront comparées. Ensuite, une étude de la tension interfaciale et de la morphologie dans un système ayant des niveaux d'émulsification différents sera effectuée dans le but de comprendre comment la tension interfaciale et la coalescence sont modifiées en cours de compatibilisation. Une comparaison avec un modèle rhéologique prédictif sera faite pour caractériser la coalescence. Le copolymère diminuant la tension interfaciale, nous allons comparer ce comportement avec les prédictions faites par la thermodynamique. L'effet de la composition chimique du copolymère va aussi être abordée. Finalement l'importance de l'état de l'interface sur les propriétés mécaniques du mélange sera examinée. Cette étude portera sur des mélanges ayant subi un étirage biaxial.

Dans ce document, une brève étude théorique de la problématique des mélanges de polymères sera présentée. L'immiscibilité, le rôle de la mise en oeuvre et de la coalescence sur la morphologie seront présentés. Suivra une étude de la tension interfaciale et des méthodes de mesures de cette dernière. Une revue de la littérature concernant les mélanges

étudiés sera ensuite faites. La partie expérimentale, les résultats et la discussion seront présentés sous la forme de quatres articles parus ou à paraître. Enfin, ce travail s'achèvera sur les conclusions et certaines recommandations.

CHAPITRE II

THÉORIES ET REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Immiscibilité dans les mélanges de polymères

Les mélanges de polymères sont majoritairement immiscibles pour des raisons purement thermodynamiques. Lorsqu'un polymère A est mélangé à un polymère B, l'énergie libre de mélange (ΔG_{mel}) s'exprime en fonction des termes enthalpique et entropique de la manière suivante:

$$\Delta G_{mel} = \Delta H_{mel} - T\Delta S_{mel} \quad (2.1)$$

Les deux conditions de miscibilité étant:

$$\Delta G_{mel} \leq 0 \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial^2 G_{mel}}{\partial \phi_A^2} \geq 0 \quad (2.3)$$

ou ϕ_A est la fraction molaire du polymère A.

Selon la théorie de Flory-Huggins (1953), le terme entropique est fonction de la concentration respective en polymères divisé par le degré de polymérisation des polymères. Les macromolécules possédant des masses moléculaires élevées, leur degré de polymérisation sera très grand et donc le terme entropique va tendre vers la valeur zéro. En effet, lorsque deux polymères sont mélangés, la variation d'entropie associée au mélange est négligeable voire nulle. La miscibilité ou l'immiscibilité du mélange dépendra donc du terme enthalpique. Ce

terme est proportionnel à $\chi_{AB} \phi_A \phi_B$ où χ_{AB} est le paramètre d'interaction de Flory et ϕ la fraction volumique. Selon la théorie, le terme χ_{AB} est au minimum égal à 0. Dès lors, la théorie de Flory (1953) est incapable de prédire le comportement de mélanges exothermiques car elle ne fait pas intervenir les interactions spécifiques pouvant se produire entre les deux polymères que l'on mélange. Thermodynamiquement, la miscibilité sera gouvernée par la possibilité qu'ont différents polymères de former des interactions chimiques entre eux afin de diminuer leur enthalpie de mélange.

Les mélanges de polymères étant la plupart du temps immiscibles, ceux-ci vont être hétérogènes biphasés: une matrice et une phase dispersée. Il est donc important de comprendre les facteurs qui vont influencer la taille de la phase dispersée dans un tel mélange soumis à un cisaillement.

2.2 Modèles théoriques prédisant la taille de la phase dispersée

Taylor (1932,1934) a étudié la déformation d'une goutte newtonienne placée dans une matrice newtonienne soumise à un cisaillement pur. Dans un tel système, au niveau de la goutte il y aura compétition entre les forces visqueuses d'une part et les forces interfaciales d'autre part. La goutte va donc se déformer et prendra la forme d'une ellipsoïde. Taylor prédit que cette goutte sera orientée à 45° et aura un facteur de forme D valant:

$$D = Ca \frac{19p+16}{16p+16} \quad (2.4)$$

où p est, le rapport de viscosité et Ca :

$$Ca = \frac{\eta_m r \dot{\gamma}}{\sigma} \quad (2.5)$$

où η_m est la viscosité de la matrice, r la taille de la goutte, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement et σ la tension interfaciale.

Lorsque la goutte s'allonge le facteur D augmente et lorsqu'il atteint la valeur 0.5, la goutte se brise en gouttes plus petites et ainsi de suite jusqu'au moment où le système a atteint son équilibre. Ce critère de désintégration n'est cependant valable que lorsque le facteur p est compris entre 0.0001 et 4 comme montré par Torza *et al.* (1972) et Rumscheidt et Masson (1961). Cette théorie a le mérite de montrer que la déformation est favorisée par une contrainte de cisaillement élevée ainsi que par une faible tension interfaciale entre les deux fluides et qu'il est difficile de déformer les gouttes de petite taille. La théorie de Taylor (1932, 1934) permet de prédire la taille minimum d'équilibre qui va s'établir dans un système donné sous un cisaillement donné.

Cependant, la théorie de Taylor (1932, 1934) se base sur le fait que la déformation de la goutte est très faible et donc que la vitesse et le champ de contrainte subis par la goutte déformée sont les mêmes que ceux subis par la goutte avant déformation. Torza, Cox et Mason (1970) ont modifié cette théorie en calculant cette fois la vitesse et le champ de contrainte pour la goutte déformée. Malgré cela, ces modèles ont étudié des fluides newtoniens. Il ne paraissent donc pas directement applicables pour des polymères à l'état fondu car ces derniers ont un comportement viscoélastique. Vanoene (1972) a donc modifié ces théories afin de tenir compte de l'effet de l'élasticité sur la déformation de la phase dispersée dans le mélange. Pour ce faire il a introduit la notion de tension interfaciale effective. Celle-ci est en fait la tension interfaciale réelle corrigée par l'effet de la différence des contraintes

normales des constituants du mélange. Cependant, plusieurs paramètres n'entrent pas en compte dans cette théorie tels que la possibilité qu'une goutte étirée se brise suivant les instabilités de Rayleigh (1879) ou encore la possibilité d'observer des phénomènes de coalescence.

Elmendorp (1986) a montré que le simple fait d'incorporer la correction de Vanoene (1972) au modèle de Torza (1970) va, à haut taux de cisaillement, faire chuter la tension interfaciale à zéro alors que les observations ont montré qu'une fois un taux de cisaillement critique atteint, l'accroissement du taux de cisaillement ne modifiera plus la taille de la phase dispersée. Elmendorp (1986) a envisagé la possibilité qu'une goutte étirée sous forme de fibre puisse se briser en une série de gouttes plus petites minimisant ainsi la surface interfaciale entre les deux phases. Cette rupture prend une forme sinusoïdale et est appelée instabilité de Rayleigh (1879). Le mécanisme précis de ces instabilités sera développé plus en détails ultérieurement. Il semble que ce mode de rupture puisse être en compétition avec le phénomène de rupture décrit par Taylor (1932, 1934), Mason (1961) et Vanoene (1972). Dès lors, ces théories ne sont pas aptes à décrire de manière complète la rupture d'une goutte placée dans une matrice. Néanmoins, elles donnent une bonne idée quant aux tendances générales dans le mélange.

2.3 Modèles théoriques prédisant la coalescence dans les mélanges binaires

Les études précédentes ont été faites principalement sur des systèmes pour lesquels une goutte de phase dispersée était disposée dans une matrice. Dans les mélanges classiques, la concentration de la phase dispersée est non négligeable et donc, au processus de bris des gouttes de phase dispersée va venir s'opposer un phénomène de coalescence de ces gouttes. Ce phénomène aura tendance à augmenter la taille de la phase dispersée.

Tokita (1977) a proposé un modèle tenant compte de la rupture des gouttes due au

cisaillement ainsi que des phénomènes de coalescences. Dans son modèle il exprime un taux de rupture des gouttes et un taux de coalescence. À l'équilibre, ces deux valeurs se contrebalancent et le diamètre peut donc être exprimé par l'équation:

$$r \approx \frac{12P_r \sigma}{\pi \eta_m \dot{\gamma}} \phi \left(1 + \frac{4P_r E_{DK}}{\pi \eta_m \dot{\gamma}} \phi \right) \quad (2.6)$$

équation dans laquelle E_{DK} est l'énergie de rupture "bulk", et P_r est la probabilité qu'une collision mènera à la rupture. Ce modèle est en accord avec le modèle de Taylor (1932, 1934). Cependant, il est difficile à utiliser car les termes de P_r et E_{DK} sont très difficiles à obtenir et ils doivent être ajustés afin que la théorie décrive bien les données expérimentales.

Récemment, en se basant sur la même approche que Tokita (1977), Fortelny *et al.* (1989) développèrent une procédure similaire dans laquelle la taille finale résulte d'un équilibre entre les phénomènes de rupture et la coalescence, menant à l'équation suivante:

$$d^* = d_c^* + \left(\frac{\sigma P_r \phi_d}{\eta_m f} \right) \quad (2.7)$$

Dans cette équation, f est une fonction du rapport des viscosités, d^* est le diamètre à l'équilibre et d_c^* est le diamètre limite de Taylor. Contrairement à l'équation de Tokita, celle de Fortelny prédit que pour un mélange très dilué la taille de la phase dispersée sera la limite de Taylor (1932, 1934).

D'autres théories liées à la physique même du phénomène de coalescence ont été développées récemment (Elmendorp *et al.*, 1986; Chester, 1991). Lorsque deux gouttes d'un

fluide dispersé dans une matrice passent à proximité l'une de l'autre, si la distance qui les sépare est inférieure à la somme des rayons de celles-ci, la collision va se produire inévitablement. Les deux gouttes vont se rapprocher l'une de l'autre en s'applatissant. Le film liquide d'épaisseur h compris entre ces deux disques va être évacué selon un processus de drainage et verra son épaisseur diminuer fortement. Une fois que cette épaisseur atteindra une taille critique (h_c), les forces de van der Waals feront éclater le film et les gouttes vont rentrer en contact puis coalescer. Cependant, afin que la coalescence puisse se produire, il faut que le temps nécessaire (approche des gouttes, drainage de la phase dispersée et éclatement du film) soit au moins égal au temps durant lequel les gouttes sont en contact. Donc plus le temps nécessaire au drainage est long, moins il y aura des chances que la coalescence ait lieu.

Le drainage est un des éléments principaux limitant pour la coalescence. Ce drainage va être fortement influencé par la mobilité de l'interface. En fait trois types d'interfaces peuvent être présents (Chester, 1975; Chester, 1988; Mackay *et al.*, 1963): une interface immobile, une interface mobile et une interface semi-mobile. L'interface est immobile lorsque la goutte est nettement plus visqueuse que la matrice (ou lorsque un tensio-actif est présent mais ce cas sera discuté plus tard). Dans ce cas, c'est l'applatissement des gouttes qui va gouverner la coalescence. Lorsque, au contraire, c'est la matrice qui possède une viscosité plus élevée, c'est maintenant l'évacuation du film liquide qui va être le facteur contrôlant le phénomène de coalescence. Dans le cas où les viscosités des deux phases sont comparables, le système possèdera une interface semi-mobile et le comportement sera intermédiaire entre les deux cas limites précédents.

La probabilité de coalescence est égale à la probabilité que deux gouttes entrent en collision (P_{co}) multiplié par la probabilité que cette collision mène effectivement à la coalescence (P_{drain}). Cette dernière est proportionnelle à l'exponentielle négative du rapport entre le temps requis pour que le phénomène puisse se passer et le temps disponible. Le temps requis peut être assimilé au temps nécessaire pour que le processus de drainage puisse se faire. Le temps

disponible est considéré comme étant fonction de la durée d'une collision et donc est proportionnel à l'inverse du cisaillement. À partir de ces hypothèses, il est possible d'estimer la taille d'équilibre des gouttes soumises à la coalescence (Janssen, 1993). Ces tailles sont proportionnelles au nombre r/Ca et sont fonction de l'épaisseur critique à laquelle le film va se briser:

Interface totalement immobile:

$$r = \left(\frac{32}{9}\right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{h_c \sigma}{\eta_m \dot{\gamma}}} \quad (2.8)$$

Interface partiellement mobile:

$$r = \left(\frac{4}{\sqrt{3}} \frac{h_c}{p}\right)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{\sigma}{\eta_m \dot{\gamma}}\right)^{\frac{3}{5}} \quad (2.9)$$

Interface totalement mobile:

$$r \ln \frac{r}{h_c} = \frac{2}{3} \frac{\sigma}{\eta_m \dot{\gamma}} \quad (2.10)$$

Cependant, il faut savoir que ces théories sont toutes basées sur l'étude de la coalescence entre deux gouttes newtoniennes de taille bien déterminée soumises à un cisaillement et surtout que les gouttes initiales ou la goutte finalement formées n'ont pas leur taille influencées par le cisaillement.

Dans un mélange réel il y aura une compétition entre la coalescence et la rupture de gouttes. Lorsque la taille des particules sera grande, cette taille sera diminuée par des

phénomènes de rupture de gouttes tel que décrit par Taylor (1932, 1934). Cependant, si cette taille diminue trop fortement, les gouttes ainsi formées rentreront en collision et vont être soumises à la coalescence. Il y aura donc une compétition entre ces deux phénomènes menant à l'obtention d'une taille d'équilibre (équilibre dynamique). L'évolution du diamètre des particules selon Taylor (1932, 1934) et selon les lois de la coalescence est présentée en fonction du nombre Ca/r à la figure 2.1 (Tiré de Elmendorp *et al.*, 1986). En deçà d'un nombre Ca/r critique, la taille n'aura pas de valeur spécifique (zone d'hystérésis). Au delà de ce Ca/r critique, la taille sera la résultante d'un équilibre entre la coalescence et la rupture.

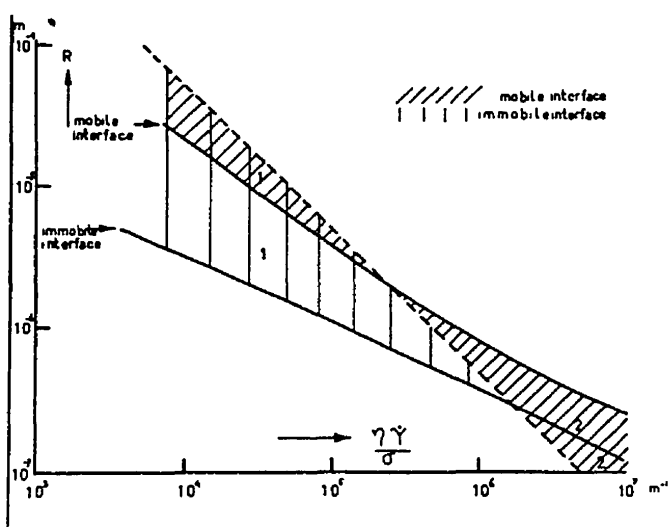


Figure 2.1: Évolution de la taille (r) en fonction du nombre Ca/r dans un mélange binaire. La ligne solide représente la frontière au dessus de laquelle il n'y a pas de coalescence. La ligne pointillée représente la limite de Taylor (Elmendorp *et al.*, 1986).

La détermination de la taille d'équilibre dans un mélange binaire est donc malaisée car elle résulte d'un équilibre dynamique entre deux phénomènes complexes. De plus la compréhension de phénomènes complexes est limitée à des cas particuliers très simples. Dans les mélanges polymères, outre le fait que la phase dispersée soit relativement concentrée, les polymères présentent des comportements viscoélastiques ce qui rend complexe la prédiction de la taille de la phase dispersée. Néanmoins, quelques modèles rhéologiques (Lee et Park, 1994) semblent aptes à décrire l'évolution de la taille de la phase dispersée dans des mélanges de polymères (cfr. chapitre 5).

2.4 La tension interfaciale

2.4.1 Définition

Les polymères sont thermodynamiquement immiscibles et les mélanges de polymères vont être biphasés: une matrice et une phase dispersée. Il existera donc une interface entre la matrice et la phase dispersée. Cette interface sera donc source d'un manque d'adhésion entre les phases et donc de faiblesse lorsque le polymère sera soumis à des contraintes mécaniques.

L'interface est une région d'épaisseur finie dans laquelle la composition et l'énergie varient de façon continue d'une phase à l'autre. Lorsque deux surfaces libres sont mises en contact il va se créer une interface. La tension interfaciale peut être définie thermodynamiquement comme étant le travail nécessaire pour créer une unité d'aire interfaciale. Elle peut s'exprimer par l'équation suivante:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \quad (2.11)$$

où σ est la tension interfaciale, G est l'énergie libre de Gibbs du système et A est l'aire

interfaciale . Comme on peut le voir, la tension interfaciale tend à minimiser l'air interfaciale et c'est pourquoi, un objet de volume donné va tendre à prendre une forme sphérique (Wu, 1987).

La tension interfaciale peut aussi être définie en fonction du travail d'adhésion requis pour séparer réversiblement l'interface entre deux phase A et B de l'équilibre jusqu'à l'infini:

$$W_a = \gamma_A + \gamma_B - \sigma_{AB} \quad (2.12)$$

où W_a est le travail d'adhésion, γ_A et γ_B sont respectivement la tension de surface du composé A et B et σ_{AB} est la tension interfaciale. Lorsque les deux phases sont identiques, cette équation peut s'écrire sous la forme suivante:

$$W_{cj} = 2\gamma_i \quad (2.13)$$

où W_{cj} est le travail de cohésion de la phase j.

Le travail d'adhésion exprime en fait la diminution de l'énergie libre de Gibbs par unité de surface lors de la formation de l'interface entre deux phases distinctes. Dès lors, plus ce travail d'adhésion sera grand, plus l'attraction interfaciale sera élevée. L'équation 2.12 nous montre que le travail d'adhésion W_a est proportionnel à l'opposé de la tension interfaciale. Dès lors, plus l'adhésion sera grande, plus le travail d'adhésion sera fort et plus la valeur de la tension interfaciale sera faible (Wu, 1987).

Helfand et Tagami (1971) ont développé des expressions simples au départ de la théorie de Flory (thermodynamique statistique, 1953) pour relier la tension interfaciale (σ) et l'épaisseur de l'interface (D) en fonction du paramètre d'interaction (χ_{AB}), et de la longueur

statistique d'un segment de monomère (a):

$$\sigma_{\infty} = \frac{KT}{a^2} \left(\frac{\chi_{AB}}{6} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

$$D_{\infty} = \frac{2a}{(6\chi_{AB})^{\frac{1}{2}}} \quad (2.15)$$

Ces équations reposent cependant sur les présuppositions suivantes: la masse molaire des homopolymères est infinie et les polymères sont totalement immiscibles.

Broseta *et al.* (1990) ont étendu ces équations en tenant compte de la masse moléculaire des polymères mais aussi de la possibilité que les homopolymères puissent être polydisperses. Leurs travaux se sont basés sur des observations faites par Anastasiadis *et al.* (1986, 1988) qui ont montré que la masse moléculaire influence fortement les propriétés interfaciales lorsque cette masse est inférieure à 10^5 . Pour un système monodisperse, Broseta *et al.* obtiennent les résultats suivants:

$$D = D_{\infty} \left[1 + \ln \left[2 \left(\frac{1}{W_a} + \frac{1}{W_b} \right) \right] \right] \quad (2.16)$$

$$\sigma = \sigma_{\infty} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{1}{W_a} + \frac{1}{W_b} \right) \right] \quad (2.17)$$

où $W_i = \chi_{AB} N_i$ représente une mesure du degré d'immiscibilité (N étant le degré de polymérisation). L'extension de leur modèle à un mélange polydisperse devient très vite complexe. Signalons simplement que les courtes chaînes jouent en quelque sorte le rôle de surfactant et abaisse la tension interfaciale.

Comme on peut le voir, ces théories montrent que plus les polymères seront immiscibles, plus la tension interfaciale sera importante et plus l'épaisseur de l'interface sera petite. Des polymères fortement immiscibles auront une adhésion (travail d'adhésion) très faible. Plus l'épaisseur de l'interface sera faible, moins il y aura possibilité d'enchevêtrement entre les deux polymères à l'interface.

2.4.2 Mesure de la tension interfaciale

Étant donné le rôle que joue la tension interfaciale dans les mélanges polymères, il est important d'être capable d'estimer celle-ci. À l'heure actuelle, il existe plusieurs méthodes qui permettent de mesurer la tension interfaciale. Nous étudierons ici les méthodes pouvant s'appliquer aux polymères fondus et les avantages de chaque méthode seront présentés.

Plusieurs méthodes sont basées sur la mesure de la taille d'équilibre d'une goutte de polymère immergée dans une matrice. La forme finale de cette goutte sera fonction de la tension interfaciale et de la différence de densité entre les deux fluides. Il existe aussi une méthode basée sur le bris d'un fil liquide immergé dans une matrice: la méthode du fil cassant.

2.4.2.1 Méthode de la goutte sessile.

La technique de la goutte sessile est illustrée à la figure 2.2. Cette méthode a été développée par Bashforth et Adams (1883). La tension interfaciale peut être obtenue à l'aide de l'équation suivante:

$$\sigma = \Delta \rho g x_{90} / X_{90} \quad (2.18)$$

où σ est la tension interfaciale, $\Delta \rho$ est la différence de densité des deux fluides, x_{90} est mesuré par x à $\theta=90^\circ$ et X_{90} est une fonction tabulée (Hartland et Hartley, 1976). Cette équation est cependant une relation empirique. La tension interfaciale peut aussi être estimée de manière plus précise en utilisant une méthode décrivant la forme de la goutte (Padday, 1969). Cette analyse se base sur l'équation de Laplace (1805) indiquant que la diminution de pression le long de l'interface incurvée est contrebalancée par les forces capillaires.

Le principal avantage de la méthode de la goutte sessile est que la goutte ne peut pas se détacher et donc qu'elle pourra toujours atteindre un état d'équilibre. Par contre, le temps pour que la goutte atteigne l'équilibre est long car il implique le déplacement d'une interface solide-liquide. De plus la surface de mesure doit être très propre afin de ne pas contaminer les fluides. Cette technique permet de travailler à des températures et des pressions élevées.

2.4.2.2 Méthode de la goutte pendante

Cette méthode est représentée à la figure 2.3. (Anastasiadis *et al.*, 1987; Demarquette et Kamal, 1994; Hu *et al.*, 1995). Comme précédemment, la tension interfaciale peut être obtenue par une équation empirique exprimant la tension interfaciale en fonction de la différence des viscosités et de la géométrie de la goutte.

$$\sigma = \frac{\Delta \rho g d_e^2}{H} \quad (2.19)$$

d_e est défini à la figure 2.3 et H est une valeur tabulée fonction du rapport d/d_e . Ici aussi la tension interfaciale peut aussi être estimée de manière rigoureuse en utilisant une méthode décrivant la forme de la goutte (Demarquette *et al.* (1994) et Kamal *et al.* (1994)), en se basant sur l'équation de Laplace (1805).

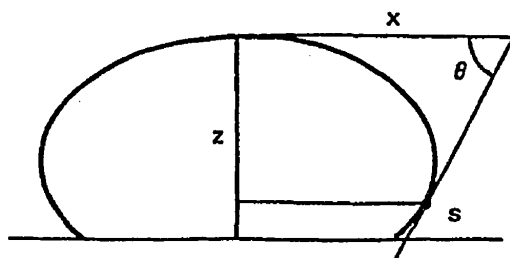


Figure 2.2: Schéma représentant les paramètres mesurés lors de la mesure de la tension interfaciale à l'aide de la technique de la goutte sessile (Hartland *et al.*, 1976).

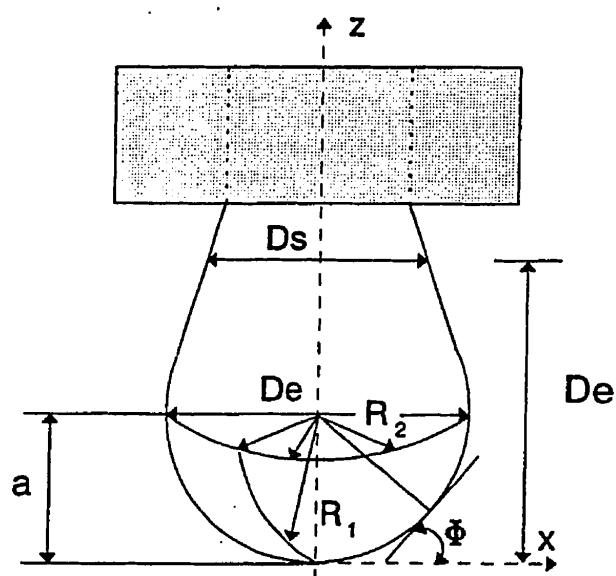


Figure 2.3: Schéma représentant les paramètres mesurés lors de la mesure de la tension interfaciale à l'aide de la technique de la goutte pendante (Demarquette *et al.* 1994).

Cette méthode est considérée comme une des plus aisées (Wu, 1982); de plus elle est très rapide car elle implique le déplacement d'une interface liquide-liquide. Cependant elle nécessite une manipulation très délicate de la goutte (Demarquette *et al.*, 1994). Il faut que la section du capillaire d'où sort la goutte soit horizontale et mouillable par le fluide. Il faut par contre éviter que les parois du capillaire ne mouillent la goutte sinon celle-ci va remonter le long des parois. Enfin, si la goutte est très petite (tension interfaciale faible), des vibrations peuvent la rendre instable et elle peut se détacher. Finalement, il faut absolument que le temps de vie de la goutte soit supérieur au temps d'équilibre de celle-ci.

2.4.2.3 Méthode de la goutte rotative

Cette méthode est similaire à la méthode de la goutte sessile mais cette fois ci, la goutte est disposée dans un capillaire tournant sur son axe. La goutte va se déformer et prendra une forme cylindrique. L'augmentation de surface interfaciale sera contrée par la tension interfaciale. La tension interfaciale est estimée par l'équation suivante:

$$\sigma = \frac{\Delta\rho\omega^2r^3}{4} \quad (2.20)$$

équation dans laquelle ω est la vitesse de rotation du capillaire et r est le rayon du cylindre de polymère à l'intérieur du capillaire. Dans le cas des polymères fondus, cette technique est peu utilisée car le temps requis pour que la goutte ait atteint son équilibre est très long et donc des problèmes de dégradations sont courants.

2.4.2.4 Méthode du fil cassant

Les techniques précédentes nécessitent, la plupart du temps, de connaître la masse volumique des polymères utilisés. Cette détermination devant se faire à l'état fondu, elle est difficile à réaliser. Ceci entraîne d'ailleurs souvent des erreurs sur les mesures. Parallèlement il existe

d'autres méthodes basées sur la mesure de l'instabilité d'une goutte ayant subi un étirement plus ou moins important et se trouvant dans une matrice de polymère.

Lorsqu'une goutte de polymère, étirée sous forme de fil, est placée dans une matrice et est portée à une température supérieure à la température de fusion des deux polymères, le fil aura tendance à se relaxer. La relaxation peut se faire suivant deux mécanismes différents:

si le fil a un rapport L/D suffisamment petit, il va se relaxer en reprenant sa forme initiale c'est-à-dire une sphère (Short Fiber Rétraction);

si le fil a une longueur infinie vis-à-vis de son diamètre, on assistera à un phénomène d'instabilités sinusoïdales ce qui brisera le fil en une série de gouttes (Breaking-Thread).

Les premières études effectuées sur des filaments ont été menées par G.I. Taylor (1930), Tomotika (1935), Chappellear (1965) et Elmendorp *et al.* (1986). Plus récemment, Bentley et Leal (1989) ont étudié l'influence de différents paramètres sur la rupture de gouttes préalablement étirées. Les principaux paramètres ayant été examinés sont:

le rapport de viscosité $p = \eta_g / \eta_m$;

la forme de la goutte L/a (avec a : le rayon et L : la demi-longueur).

Les principaux travaux consistaient en une comparaison entre les résultats obtenus expérimentalements et les résultats obtenus par simulations numériques via la résolution d'intégrales indéfinies. Un des paramètres les plus importants à considérer est que le nombre de Reynold soit très faible ($Re \leq 10^{-2}$) afin de pouvoir négliger les effets d'inertie.

La rupture de la fibre de longueur infinie est causée par le fait que, sous la forme de fibre, le polymère possède une aire interfaciale relativement grande qu'il peut minimiser en prenant la forme de gouttelettes sphériques. Cette rupture aura pour moteur la tension interfaciale. Il est donc légitime de penser qu'il est possible d'estimer la tension interfaciale en observant cette rupture. C'est ce que permet la méthode du fil cassant.

Cette technique est, comme indiqué plus haut, basée sur la relaxation d'une fibre liquide ayant une longueur infinie par rapport à son diamètre. Cette fibre de longueur infinie est dans un état stationnaire stable. Cependant, elle n'est pas à son état d'énergie minimum étant donnée qu'elle possède une aire interfaciale importante comparée à son volume. Dès lors, elle sera sensible à des distorsions infinitésimales notamment induites par des microgradients de températures provoquant des différences d'amplitudes des mouvements browniens au alentours de l'interface. Ces phénomènes vont créer des distorsions d'allure sinusoïdale. Lorsque ces distorsions ont des longueurs d'onde supérieures à la circonférence de la fibre, elles vont mener à la rupture de celle-ci. Les distorsions vont prendre la forme suivante:

$$R(z) = R + \alpha \sin \frac{2\pi z}{\lambda} \quad (2.21)$$

Avec R: le rayon initial;

α : l'amplitude;

λ : la longueur d'onde.

Ces distorsions, représentées à la figure 2.4 vont croître de manière exponentielle avec le temps menant ainsi à la rupture de la fibre en une série de gouttes.

$$\alpha = \alpha_0 e^{\eta t} \quad (2.22)$$

avec α_0 : l'amplitude initiale;
 t: le temps.

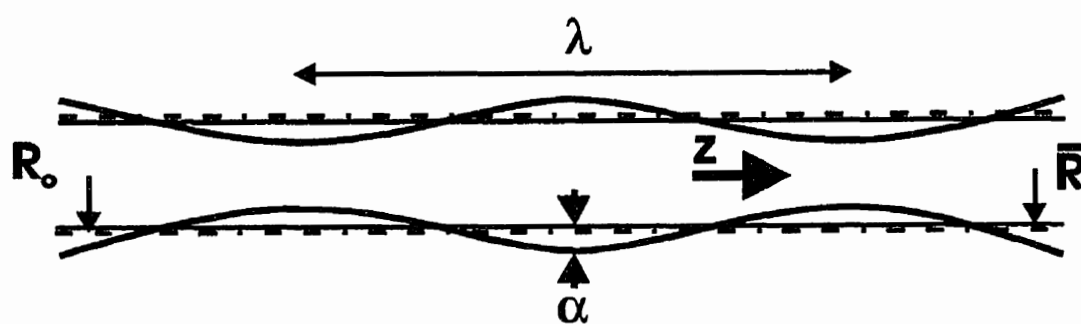


Figure 2.4: Schéma représentant les paramètres mesurés lors de la mesure de la tension interfaciale à l'aide de la technique du fil cassant.

De plus, pour un système donné, ce sont les distorsions les plus rapides qui vont être majoritaires. Ces distorsions ont toutes la même longueur d'onde: celle-ci est appelée la longueur d'onde dominante. Cette longueur d'onde dominante est essentiellement fonction du rapport de viscosité (p) et du rayon de la fibre. Soit χ_m le nombre d'onde associé à la longueur dominante λ_m par l'équation suivante:

$$\chi_m = \frac{2\pi R_0}{\lambda_m} \quad (2.23)$$

ce nombre d'onde est fonction du rapport de viscosité.

Le taux de croissance de la distorsion est donné par l'équation suivante:

$$q = \frac{\sigma \Omega(\lambda, p)}{2R_0 \eta_m} \quad (2.24)$$

avec σ : la tension interfaciale;

$\Omega(\lambda, p)$: la fonction d'onde;

R_0 : le rayon initial;

η_m : la viscosité de la matrice.

Il est donc possible, en mesurant le taux de croissance de la distorsion et en connaissant la viscosité des deux composants ainsi que le rayon de la fibre, de déterminer la tension interfaciale existant entre les deux matériaux.

Différents auteurs ont utilisé cette méthode afin de déterminer la tension interfaciale entre deux polymères. Elemans *et al.* (1989) ont étudié par cette méthode la tension interfaciale entre différents polymères: PS, HDPE, LDPE, PA-6. Ils ont obtenu des résultats relativement proches de ceux de la littérature, ce qui prouve que la technique est applicable à ce type de

matériaux. Watkins *et al.* (1993) ont eux aussi utilisé la méthode du fil cassant pour mesurer la tension interfaciale dans un système PC-SAN. Ils ont constaté que, lorsque l'on faisait varier la quantité d'AN dans le SAN, on diminuait la tension interfaciale entre le PC et le SAN. Celle-ci passe par un minimum lorsque le copolymère contient 15% en poids d'AN. Une fois de plus, il semble que cette technique donne de bons résultats pour les polymères fondus.

Finalement, Tjahjadi *et al.* (1992, 1994) ont étudié en détail le phénomène du fil cassant par simulations numériques et ont imaginé une méthode assez simple pour déterminer la valeur de la tension interfaciale. Pour ce faire, ils ont mis en équation l'évolution de l'amplitude maximale en fonction du temps. Cette technique peut paraître assez mathématique et très loin du phénomène physique réel. Cependant, elle a l'avantage de tenir compte du fait que des gouttes satellites peuvent apparaître lors de la rupture du filament. Ceci est assez nouveau car la théorie initiale sur laquelle se base la méthode du fil cassant (Tomotika, 1935), ne tient pas compte de ce phénomène car il n'apparaît pas dans les fluides newtoniens purement visqueux. Pour les polymères, le cisaillement durant le processus de bris du fil étant très faible, on considère qu'ils sont newtoniens et purement visqueux. Or c'est le caractère élastique de ces fluides qui cause l'apparition des gouttes satellites. Dès lors, cette nouvelle méthode serait peut-être plus apte à modéliser les phénomènes de distorsions sinusoïdales dans les polymères et ce même jusqu'à la rupture du fil.

2.5 La compatibilisation dans les mélanges polymères

Afin d'augmenter l'adhésion entre les deux phases d'un polymère, il faudra donc diminuer la tension interfaciale. Cette diminution se fait généralement en ajoutant au mélange un copolymère bloc dont chaque bloc est identique à un des homopolymères composant le mélange. Cette manière de procéder est appelée: la compatibilisation des polymères. Par exemple, un mélange de polyéthylène (LDPE) et de polystyrène (PS) pourra être rendu

compatible par l'addition d'un copolymère dibloc polystyrène-poly butadiène hydrogéné (PBh-PS) comme cela a été démontré par Fayt, Jérôme et Teyssie (1981,1982). Dans ce cas donc, le copolymère devrait venir se placer à l'interface et s'orienter pour que chacun de ses blocs soient dans l'homopolymère correspondant (le bloc PS dans la phase PS et le bloc PBH dans le LDPE).

Par des mesures expérimentales, Fayt *et al.* (1986) ont montré que le copolymère venait se localiser à l'interface. Ils ont étudié un mélange polyéthylène/polystyrène compatibilisé par un copolymère tribloc poly(styrène-isoprène-butadiène). Les échantillons ont été traités au tétra- oxide d'osmium afin de colorer les insaturations et donc l'isoprène du compatibilisant. Leurs observations au microscope montrent que le copolymère est venu se loger préférentiellement à l'interface entre les deux homopolymères.

2.5.1 Effet de la compatibilisation sur la tension interfaciale

Noolandi et Hong (1982) ont tenté de modéliser le comportement d'un copolymère lorsqu'il est mis en présence d'un mélange de polymères immiscibles. Ils ont postulé que dans un tel cas, le copolymère va venir se localiser préférentiellement à l'interface diminuant ainsi l'énergie libre de mélange. Leurs justifications thermodynamiques sont que, lorsqu'un copolymère A-B est mélangé à un système d'homopolymères A et B incompatibles, différents phénomènes favorables et défavorables à la localisation du copolymère à l'interface peuvent se produire.

-L'entropie de mélange du copolymère va tendre à favoriser une distribution aléatoire dans les homopolymères (défavorable).

-Par contre, la localisation du copolymère à l'interface diminuera l'enthalpie de mélange des homopolymères qui seront éloignés les uns des autres (favorable).

-De plus, chaque bloc de copolymère va s'étendre préférentiellement dans l'homopolymère lui correspondant, diminuant ainsi l'enthalpie de mélange homopolymère-copolymère (favorable).

-Cependant, l'obligation pour le copolymère de se situer à l'interface avec une orientation bien définie va diminuer l'entropie du copolymère (défavorable).

-Pour finir, l'extension ou la compression de la chaîne de copolymère, de même que l'exclusion des homopolymères de l'interface mèneront à une diminution de l'entropie (défavorable).

En plus de cela, Noolandi et Hong arrivent aussi à la conclusion que plus le copolymère aura une masse moléculaire élevée, plus il aura tendance à former des miscelles dans les homopolymères.

Une étude ultérieure (Noolandi et Hong, 1984) a validé par simulations numériques les hypothèses émises ci-dessus et a mené à la conclusion que les termes de pertes d'entropies reliées au mélange du copolymères sont faibles comparées aux diminutions d'enthalpies. Il en ressort donc que le copolymère permet de diminuer la tension interfaciale et est favorable au mélange. De plus ils mettent en évidence le fait que l'épaisseur de l'interface augmente de manière exponentiel avec la masse moléculaire du copolymère dibloc ainsi qu'avec le paramètre d'interaction χ . Pour un système défini, la réduction de la tension interfaciale n'est fonction que de la masse moléculaire du dibloc et de sa concentration. Ces travaux restent des études théoriques basées sur des simulations numériques et supposent que le système ait atteint un état d'équilibre. Il faut rappeler que comme précédemment, les auteurs suggèrent l'utilisation de copolymères dont les blocs ne sont pas trop longs afin d'éviter la formation de micelles dans le système.

Une autre étude de Noolandi et Hong (1984) évalue l'évolution du profil de densité surfacique dans un système A/B/A-B. Ils mettent en évidence l'élargissement considérable se produisant au niveau de la région interfaciale. Cependant ces études restent des études théoriques et n'ont pas été validées par des résultats expérimentaux.

Anastasiadis *et al.* (1989) ont mené une étude sur l'influence d'un copolymère polystyrène-polybutadiène sur un mélange de polystyrène et de polybutadiène. Ils ont évalué la tension interfaciale de leurs systèmes à l'aide de la technique de la goutte pendante et ont comparé leurs résultats avec le modèle développé par Noolandi et Hong (1982, 1984). Les auteurs ont montrés que ce modèle thermodynamique permettait de calculer et de décrire correctement l'évolution de la tension interfaciale pour des systèmes compatibilisés. Cela leur a permis de valider ce modèle et surtout les hypothèses sur lesquelles il est basé. Cependant, leurs polymères possédaient des masses moléculaires relativement basses: 2000 pour le PS et 8000 pour le butadiène.

Leibler (1988) a décrit l'interface en présence d'un copolymère en la comparant à une "brosse" à deux faces, chaque face étant orientée vers un des deux polymères. Pour cet auteur, l'interface peut être soit sous forme de brosse mouillée, soit sous forme de brosse sèche.

Dans le cas de la brosse sèche, les copolymères forment une couche dense entre les deux phases. Les homopolymères n'ont donc pas la possibilité de pénétrer dans la couche monomoléculaire de copolymère. La réduction de la tension interfaciale dans ce cas est indépendante de la masse moléculaire des homopolymères mais est fonction de la masse moléculaire du copolymère et peut s'exprimer de la manière suivante:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \left(\frac{48}{9}\right)^{\frac{1}{2}} (Ln(\Phi_A) + \chi N_B)^{\frac{3}{2}} N^{-\frac{1}{2}} \chi^{-\frac{1}{2}} \quad (2.25)$$

où N est l'indice de polymérisation du copolymère, χ est le paramètre d'interaction de Flory, ϕ_A est la concentration du copolymère dans l'homopolymère A et σ_0 est la tension interfaciale du mélange binaire. Dans un tel système, à saturation la tension interfaciale tend vers zero et donc le rapport $\Delta\sigma/\sigma_0=1$. Cependant cette saturation n'est pas toujours atteinte: en effet, si la concentration micellaire est atteinte, l'addition de copolymère va induire la présence de micelles qui ne se rendront pas à l'interface.

Dans le cas de la brosse mouillée, les homopolymères pénètrent dans le film de copolymère et donc la saturation n'est jamais atteinte. La réduction de la tension interfaciale est donc fonction de la longueur des homopolymères, P_A et P_B , ainsi que de la longueur des blocs du copolymère N_A et N_B . Cette réduction est exprimée de la manière suivante:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \left(\frac{256}{3125}\right)^{\frac{1}{2}} (Ln(\Phi_A) + \chi N_B)^{\frac{5}{2}} (N_A P_A^{-\frac{2}{3}} + N_B P_B^{-\frac{2}{3}})^{-\frac{3}{2}} \chi^{-\frac{1}{2}} \quad (2.26)$$

Il est évident que l'aire interfaciale occupée par chaque molécule est beaucoup plus importante dans le cas de la brosse humide que dans le cas de la brosse sèche. Notons cependant que, pour ces deux cas, la réduction de la tension interfaciale est reliée à la concentration de copolymère suivant le logarithme de la concentration en copolymère, et surtout qu'une dépendance exponentielle existe entre la concentration en copolymère et sa longueur.

Ces travaux ont donc confirmé que l'addition d'un copolymère permet de réduire la tension interfaciale entre deux homopolymères incompatibles. Cependant cette réduction peut être limitée par la formation de micelles dans les homopolymères. Malgré cela, la formation de micelles ne semble pas être un problème lorsque le copolymère est fortement symétrique. Il a aussi été montré que la conformation de brosse sèche sera obtenue lorsque $P > N^{2/3}$, tandis que

la conformation de brosse mouillée apparaîtra pour une valeur de $N > 2P^{3/2}$. L'auteur signale aussi que toutes ces théories ont été établies pour des systèmes dans lesquels il existe un équilibre entre la quantité de copolymère à l'interface et la quantité de copolymère dans les homopolymères. Lors de la mise en oeuvre de mélanges de polymères, ceux-ci ne sont pas capables d'établir un équilibre, dès lors le nombre de molécules de copolymères adsorbés à l'interphase est probablement contrôlé par des effets cinétiques plus que par des effets thermodynamiques.

Koberstein *et al.* (1995) ont mené une étude sur l'influence d'un copolymère polystyrène-polydiméthylsiloxane sur un mélange de polystyrène et de polydiméthylsiloxane. Ils ont évalué la tension interfaciale de leurs systèmes à l'aide de la technique de la goutte pendante et ont comparé leurs résultats avec le modèle développé par Leibler (1988). Comme prévu par le modèle, ils ont constaté que le copolymère a diminué la taille de la phase dispersée en venant se localiser à l'interface. De plus, ils ont constaté que l'augmentation de la masse moléculaire de leur copolymère améliorait l'efficacité de celui-ci. Ils ont aussi constaté que malgré qu'ils étaient en régime de brosse sèche, la masse moléculaire de l'homopolymère modifiait la diminution de la tension interfaciale: en fait, en diminuant la masse moléculaire de l'homopolymère, il y a apparition de courtes chaînes qui seront capables de pénétrer dans la zone interfaciale et le mélange passera donc d'un régime d'interface sèche à un régime d'interface mouillée.

Récemment, Vilgis et Noolandi (1990) ont repris ces études afin de les appliquer aux systèmes généraux tels que deux homopolymères compatibilisés par un copolymère de type X-Y. Ils arrivent à la conclusion que ce type de copolymère est lui aussi efficace. Ils ont constaté que dans un mélange A/X-Y/B, avec A et X ayant des affinités ensemble de même que B et Y, si la répulsion entre les phases A et Y ou B et X est augmentée, cela favorisera la localisation du copolymère à l'interface. Le fait d'augmenter le degré de polymérisation des blocs de copolymères permet lui aussi de favoriser la localisation à l'interface du copolymère avec

cependant le risque de faire apparaître des miscelles dans les homopolymères. Un autre point à souligner est que un copolymère de type A-B formera moins vite des micelles que un copolymère X-Y dans un mélange A/B.

Différentes études expérimentales ont été faites pour déterminer comment le copolymère influençait la tension interfaciale entre des homopolymères. Les travaux de Elemans *et al.* (1989) ont étudié par la méthode du fil cassant la tension interfaciale entre le PS et le HDPE en présence d'un copolymère bloc PS-PE. Leurs résultats montrent qu'une chute de la tension interfaciale de 4.8 à 1 mN/m est observée lorsqu'on ajoute 1% de copolymère.

Mekhilef *et al.* (1997) ont étudié par la méthode du fil cassant l'évolution de la tension interfaciale entre un polystyrène (PS) et un polyéthylène (PE) lorsqu'un copolymère poly(styrène-butadiène hydrogéné) SEB est ajouté. Au fur et à mesure que le copolymère était ajouté, la valeur de la tension interfaciale a diminué. Cependant, arrivé à une certaine concentration, la tension interfaciale a atteint un plateau indiquant que la saturation de l'interface était atteinte. Chen et White (1993) ont étudié la tension interfaciale dans le même mélange par la méthode de la goutte pendante. Le même comportement a été observé que dans l'étude de Mekhilef *et al.* (1997). De plus, ces deux études ont obtenu des mêmes valeurs une fois la saturation de l'interface atteinte.

Dans une étude sur le mélange polyamide-6/polyéthylène compatibilisé par un copolymère polyéthylène-co-isobutyl acrylate-co acide méthacrylique, Chapleau *et al.* (1988) ont montré que ce copolymère diminuait la tension interfaciale entre les deux homopolymères. Là encore, une diminution de la tension interfaciale en fonction de la concentration en copolymère, et ce jusqu'à l'obtention de la saturation de l'interface a été observée. Finalement, dans une étude sur les copolymères exerçant des interactions de type acide-base avec les homopolymères avec lesquels ils étaient mélangés, Liang *et al.* (1998) ont montré que la tension interfaciale dans un système polyéthylène/polychlorure de vinyle a été diminuée en ajoutant un

poly(isoprène-4-vinylpyridine) ou un polystyrène terminé hydroxyl. Là aussi, une diminution suivie d'un plateau a été observée.

2.5.2 Effet de la compatibilisation sur la taille de la phase dispersée

Selon Taylor (1932, 1934), la taille de la phase dispersée est directement proportionnelle à la tension interfaciale. Une diminution de la tension interfaciale est donc fortement souhaitée. En venant se placer à l'interface, le copolymère diminue la tension interfaciale. Comme montré précédemment, la taille de la phase dispersée (déterminée par la coalescence et le break-up) est proportionnelle à la tension interfaciale et donc cette taille va diminuer. Le copolymère va former une couche autour des gouttes de phase dispersée; cette couche va immobiliser l'interface, rendant la coalescence plus difficile. De plus, lorsque deux gouttes vont s'approcher l'une de l'autre, des molécules de matrices vont rester emprisonnées dans les chaînes de copolymères tournées vers la matrice. Dès lors, le drainage sera ralenti ce qui est défavorable à la coalescence. Enfin, le rapprochement de ces gouttes sera ralenti car les chaînes de copolymère représenteront un encombrement stérique face au rapprochement et seront compressées, opposant une force élastique au rapprochement des phases (Mackosko *et al.*, 1997). L'ancrage du copolymère va augmenter l'adhésion entre les deux phases et donc les propriétés mécaniques tels que les propriétés chocs et l'allongement à la rupture lors d'essais de traction seront améliorées.

Favis (1994) a proposé l'utilisation de la courbe d'émulsification pour caractériser l'évolution de la morphologie dans les mélanges polymères compatibilisés. Cette courbe est bien connue et est généralement utilisée pour les émulsions classiques. Elle établit en fait une relation entre la concentration d'agent interfacial et l'évolution de la taille de la phase dispersée. Cette courbe est similaire à ce qui est observé dans les émulsions classiques: une chute rapide de la taille de la phase dispersée suivie d'une stabilisation de cette taille à un diamètre fixe à une concentration que l'on appelle la concentration critique. Notons cependant que la

concentration critique observée dans les mélanges polymères n'est pas nécessairement équivalente à la concentration critique à laquelle des micelles vont apparaître.

Cette courbe d'émulsification permet en fait de déterminer à quel moment l'addition de copolymère n'aura plus d'effet sur la morphologie du mélange. Arrivé à cette concentration critique, étant donné que la morphologie est stable et ne varie plus, on peut supposer que soit la saturation de l'interface est atteinte, soit que l'on se trouve au niveau maximum de saturation. Cette concentration critique permet aussi d'évaluer quel est l'aire interfaciale occupée par chaque molécule de copolymère en se basant sur des paramètres géométriques. Remarquons cependant que cette caractérisation de l'aire interfaciale occupée par molécule implique le postulat que tout le copolymère se soit rendu à l'interface ce qui à priori peut être faux; cependant, étant donné l'impossibilité à l'heure actuelle de localiser avec précision le copolymère, ce postulat est nécessaire. Nous parlerons donc plutôt d'aire interfaciale maximale occupée par molécule de copolymère. Signalons qu'il existe la possibilité de détecter la présence d'agent interfacial à l'interface (Fayt *et al.*, 1986; Tremblay *et al.*, 1995) ou sous forme de micelles, cependant ceci n'est que qualitatif et non encore quantitatif. La courbe d'émulsification sera donc utilisée comme moyen de comparaison entre différents agents de compatibilisations car même si elle n'est pas basée sur des modèles thermodynamiques, elle est capable d'évaluer correctement l'efficacité d'un copolymère dans un mélange de polymère.

2.6 Revue de la littérature concernant les mélanges de polymères utilisés

2.6.1 Les mélanges polyéthylène téréphtalate/ polyoléfines

Dans ce chapitre, la littérature concernant les mélanges de polymères PET/Polyoléfines va être passée en revue. Dans tous les articles étudiés, deux catégories de copolymères ont été utilisées. Des copolymères di ou tri-blocs de type styrène-butadiène hydrogéné, et des copolymères réactifs.

Barlow, Paul *et al.* (1984) ont étudié le comportement en traction et la morphologie de mélange HDPE/PET à différentes compositions (25/75, 50/50, 75,25) et à différentes concentrations en SEBS. Ils ont aussi quantifié l'adhésion entre le HDPE, le PET et le SEBS à l'aide d'un « peel » test modifié. Dans les mélanges, le module et la contrainte seuil n'ont pas été améliorés lorsque le copolymère a été ajouté. Par contre l'allongement à la rupture a augmenté drastiquement: l'addition de 10% de copolymère augmenta l'allongement à la rupture d'un facteur allant jusqu'à 40. De plus, les mesures d'adhésion ont montré que les forces d'adhésions SEBS/HDPE et SEBS/PET sont respectivement 7 et 2 fois plus fortes que la force d'adhésion existant entre le PET et le HDPE. Ils arrivèrent donc à la conclusion que le SEBS est un copolymère relativement efficace pour ce système car il augmente la ductilité du matériaux tout en stabilisant la morphologie du système.

Chen et Shiah (1989) ont étudié eux aussi le système PET/HDPE 25/75 compatibilisé par du SEBS; cependant ces auteurs ont préalablement fonctionnalisé le copolymère avec une faible quantité de groupes acides. Leur étude des propriétés mécaniques les ont mené aux mêmes observations que Barlow *et al.* (1984). De plus leurs études d'impacts ont montré que la résistance au choc augmente d'un facteur 40 lorsque 10% de copolymère est ajouté. En outre une étude de la morphologie a montré que l'addition de SEBS-g-Acide provoquait une diminution de la taille de la phase dispersée. Plus récemment, Curry et Kiani (1990) ont étudié différents agents de compatibilisation afin d'améliorer les propriétés du mélange PET/HDPE dans un but de favoriser le recyclage de ce matériaux. Leurs essais mécaniques ont été réalisés sur le système PET/HDPE 90/10 compatibilisé avec un copolymère S-EP ou en fonctionnalisant le HDPE. Leurs résultats ont coïncidé avec ceux de Barlow *et al.* (1984) et ont montré que l'addition de 3% de S-EP double l'allongement à la rupture du mélange tandis que le HDPE fonctionnalisé triple cet allongement. De plus, la résistance au choc suit cette tendance.

Carté et Moet (1993) ont étudié les propriétés de mélanges de HDPE et de PET compatibilisé avec différents copolymères afin de comparer leur efficacité. Ces copolymères

sont un SEBS, un SEBS greffé avec 2% d'anhydride maléique et un polyéthylène greffé avec 1% d'anhydride maléique. Leurs travaux ont montré une diminution du module et de la contrainte au seuil lorsqu'ils ont ajouté du compatibilisant. Cependant, l'allongement à la rupture a été fortement augmentée. Le SEBS greffé avec de l'anhydride maléique a donné l'augmentation de l'allongement à la rupture la plus forte (facteur 14).

Des oléfines réactives tel que l'EVA, l'EMA et EAA ont aussi été utilisées pour compatibiliser ce système. Elles ont été sélectionnées afin de réagir avec le PET et former *in-situ* du copolymère PET-PE. Wissler a étudié la possibilité d'obtenir un mélange PET/HDPE en y ajoutant différents copolymères oléfiniques tels que des EVA, des EAA, et des EMA. Ces résultats ont montré que 10% d'EVA ou d'EMA augmentaient légèrement la ductilité du mélange PET/HDPE à matrice PET comme phase majeur. Cependant, aucun phénomène l'adhésion entre le copolymère et le PET n'a pu être mis en évidence dans ce type système. Bordreau (1991, 1992) a lui aussi étudié l'effet de l'EVA sur le mélange PET/HDPE 75/25. Tout comme Wissler (1990), il a constaté que l'EVA diminuait légèrement les propriétés mécaniques du système en traction mais augmentait sa ductilité. Cependant, ici non plus il n'a pas été possible de mettre en évidence les interactions qui existent entre le PET et les EVA.

Bataille *et al.* (1987) ont étudié les mélanges PP/PET. Ils ont principalement montré par microscopie à balayage que la présence d'un copolymère PP-acide acrylique permet d'obtenir une morphologie plus uniforme et qu'il semble y avoir une adhésion entre le PP et le PET en présence de PP-AA. Bataille *et al.* (1987) ont conclu que ce type de copolymère pourrait jouer le rôle d'agent de couplage ce qui expliquerait son effet sur la morphologie. Young *et al.* (1989, 1990) ont comparé les mélanges PP/PET 60/40 et PP-AA/PET 60/40. Ils ont montré que la présence d'acide acrylique greffé sur le propylène permettait de diminuer la taille de la phase dispersée tout en augmentant la résistance au choc du mélange. Ils concluent que le fait de greffer de l'acide acrylique sur le polypropylène permet d'augmenter l'adhésion entre la phase dispersée et la matrice.

Ces différents articles ont donc montré que la fonctionnalisation de polyoléfines permettait d'obtenir un compatibilisant réactif. Dans le présent travail, un copolymère tribloc poly(styrène-butadiène hydrogéné styrène) greffé par de l'anhydride maléique a été sélectionné. Le groupement anhydride de ce copolymère est censé réagir avec les fins de chaînes hydroxyl du PET pour former un lien chimique. Cette réaction entre un lien anhydride et une fonction hydroxyl pour former un lien hémier (Decroix *et al.*, 1975) est cependant réversible. Hu et Lindt (1993) ont étudié l'influence de la température sur la réaction anhydride maléique-hydroxyl. Il ont montré que, d'un point de vue thermodynamique, lorsque la température est augmentée, la réaction était défavorisée (déplacement de l'équilibre vers les réactifs). Par contre la cinétique chimique étant favorisée par la température, la vitesse de réaction devient très rapide. La thermodynamique étant défavorable, on pourrait mettre en doute l'efficacité d'un tel copolymère. Cependant, plusieurs études ont montré que dans des mélanges PET ou PBT avec des polyoléfines portant de l'anhydride maléique, des macromolécules de PET-polyoléfines étaient présentes et donc que la réaction entre les deux fonctions avaient bien lieu.

2.6.2 Les mélanges polystyrène/polyoléfines

Ces mélanges et plus particulièrement l'influence de l'addition d'un copolymère bloc ont été étudiés en détail dans le laboratoire de Teyssié (Fayt *et al.*, 1986, 1987, 1989, 1993). Le copolymère utilisé était un poly(styrène-butadiène hydrogéné) et les deux homopolymères étaient un polystyrène et un polyéthylène. En se localisant à l'interface, le copolymère est venu diminuer la taille de la phase dispersée, augmenter l'adhésion interfaciale et stabiliser la morphologie vis-à-vis de la coalescence. Ces études (Fayt *et al.*, 1986) ont aussi montré que le copolymère était plus efficace s'il était symétrique. Finalement, il (Fayt *et al.*, 1989) a été montré qu'un copolymère dibloc est plus efficace qu'un copolymère tribloc qui est lui même plus efficace qu'un copolymère en étoile.

L'utilisation de la courbe d'émulsification afin de comparer l'efficacité de différents copolymères a été faite dans des travaux de Matos *et al.* (1995). Ils ont ainsi comparé entre eux différents copolymères poly(styrène-butadiène styrène) hydrogénés (SEBS) ou non (SBS) de différentes masses moléculaires. Le système étudié était un mélange EPR/PS 10/90. Ils sont arrivés à la conclusion que la masse moléculaire de l'agent interfacial n'influait pas la taille de la phase dispersée à "saturation". Leurs études ont aussi montré que les copolymères SEBS étaient plus efficaces que le SBS comme compatibilisant. L'estimation de l'aire interfaciale occupée par molécule de copolymère donne des valeurs de 13nm^2 pour un SEBS ayant une masse moléculaire faible ($M_n = 50000\text{ g/mol}$) et 45 nm^2 pour celui de haute masse moléculaire ($M_n = 174000\text{ g/mol}$).

Si la taille du copolymère n'a pas d'influence sur la taille de la phase mineure à l'équilibre, cela indique que les théories de Noolandi *et al.* et Leibler ne semblent pas aptes à prédire l'effet de celle-ci. En effet, comme souligné par Leibler, les systèmes polymères ne sont pas des systèmes à l'équilibre car leur viscosité est trop importante et donc, on se trouve en présence de problèmes de cinétique de diffusion des copolymères à l'interface.

Récemment, Cigana *et al.* (1996) ont étudié l'influence de l'architecture et de la masse moléculaire sur l'efficacité des copolymères à l'aide de courbes d'émulsifications. Leur système était un mélange de polystyrène et de caoutchouc éthylène propylène compatibilisé par des copolymères poly(styrène-butadiène) hydrogénés. Leur étude a montré que les copolymères symétriques semblaient être plus efficaces que les copolymères asymétriques. De plus ils ont aussi montré que si des phénomènes de coalescences étaient présents dans leur systèmes, ceux-ci étaient retardés par la présence du copolymère. Finalement, dans une étude sur les propriétés de ces mélanges, Cigana *et al.* (1997) ont montré qu'un copolymère tribloc était capable de rendre ductile un mélange EPR/PS 20/80. Cette transition a été observée pour des concentrations en copolymères supérieures à la concentration critique.

2.7 Effet de l'étirage biaxial sur le polyéthylène téréphtalate

Le polyéthylène téréphtalate est un polymère couramment utilisé pour des applications où il est sous la forme de films (Faisant de Champchesnel, 1993) étirés biaxialement. Ces films sont, pour des raisons technologiques, produits en deux étapes. Dans un premier temps, le polymère sortant de l'extrudeuse sous la forme d'un ruban est étiré dans la direction longitudinale (machine). Puis, il va subir un deuxième étirage dans la direction transversale (transverse). En fait le film subit un étirage uniaxial dans chaque direction. Durant ces étirages, une orientation dans la direction de chaque étirage va apparaître.

Gohil (1993 et 1994) a étudié en détails l'évolution de l'orientation et des propriétés du PET étiré biaxialement. Lorsque ce polymère est étiré, sous contrainte une structure cristalline va apparaître. Les cristaux formés sont petits et irréguliers. De plus une structure périodique régulière phase cristalline/phase amorphe va se former dans le mélange. Après le premier étirage, l'orientation des cristaux et de la structure périodique est longitudinale. Cependant, lorsque le deuxième étirage est effectué, cette orientation va passer de longitudinale à transversale. Pour des échantillons ayant subi le même taux d'étirement dans les deux directions, l'orientation sera préférentielle dans la direction transverse (deuxième étirage). Les propriétés du PET lors de l'étirage ont été évaluées par Buckley *et al.* (1987, 1990) et par Gordon *et al.* (1994). Ces auteurs ont constaté que le PET, lors de l'étirage, avait une élasticité similaire à celle d'un réseau caoutchoutique possédant des enchevêtrements séparés par des chaînes de 14 à 21 monomères. Ils ont décrit de la manière suivante le comportement mécanique du PET soumis à un étirage du PET. Lorsque la déformation est augmentée, la contrainte augmente, se stabilise à une valeur plateau (plateau caoutchoutique) puis réaugmente.

Lorsque le PET est mélangé à un autre polymère, son comportement est différent. Par exemple, un mélange de PET/HDPE (Sambaru et Jabarin, 1993) ne verra pas sa contrainte

réaugmenter après la valeur plateau. De plus, les propriétés de ce mélange sont relativement faibles. Par contre, lorsqu'un copolymère HDPE-g-AM est ajouté, il semble que la réaugmentation de la contrainte après le plateau se produise à nouveau et que les propriétés se soient améliorées. Gopalakrishnan *et al.* (1995) ont aussi montré que pour les mélanges PET/poly(éthylène-vinyl alcool) (EVOH) compatibilisé par du SEBS-g-AM, la phase dispersée était fortement orientée par l'étirage. Ces différents phénomènes ont été expliqués par l'apparition d'adhésion entre la matrice et la phase dispersée.

CHAPITRE III

SYNTHÈSE DES ARTICLES

Les rôles respectifs de la tension interfaciale et de la coalescence sur la taille de la phase dispersée dans des mélanges de polymères immiscibles compatibilisés ont été étudiés. Les travaux ont été effectués sur les systèmes polypropylène (PP)/polyéthylène téréphtalate (PET) et copolymère d'éthylène et propylène (EPR)/polystyrène (PS). Les copolymères utilisés pour émulsifier ces systèmes sont respectivement un copolymère tribloc poly(styrène-butadiène hydrogéné-styrène) greffé par de l'anhydride maléïque SEBS-g-AM et un copolymère dibloc poly(styrène-butadiène hydrogéné). Le pouvoir émulsifiant des copolymères a été évalué via la courbe d'émulsification. Cette courbe présente l'évolution de la taille de la phase dispersée en fonction de la concentration de copolymère dans celle-ci. Un point important de ce travail a été de mesurer la tension interfaciale entre les différents polymères en présence ou en absence de copolymère. Ces mesures ont été faites en utilisant la méthode dite du fil cassant (*Breaking Thread*). L'importance de l'état de l'interface sur les propriétés mécaniques du mélange PP/PET a aussi été étudiée. Dans ce cas plus précis, l'étude a porté sur des mélanges ayant subi un étirage biaxial.

Pour commencer, afin de valider la technique du fil cassant qui a été initialement développée pour des liquides présentant un comportement Newtonien, des mesures de tension interfaciale obtenues par cette méthode vont être comparées à des mesures obtenues par la méthode de la goutte sessile. La tension interfaciale entre un fil de PET et une matrice de PP donnent des valeurs de 12.1 mN/m à 280°C et de 11.3 mN/m à 288°C (méthode du fil cassant). D'autre part, la tension interfaciale entre une goutte de PET et une matrice de PP a été estimée à 11.7 mN/m à 288°C (méthode de la goutte sessile). Ces premiers résultats, nous ont permis de confirmer que la technique du fil cassant était adéquate pour mesurer la tension interfaciale entre les polymères avec lesquels nous avons travaillé.

Afin d'évaluer l'effet de l'ajout d'un copolymère sur la tension interfaciale, celle-ci est mesurée entre un fil de PET et une matrice de PP contenant entre 0% et 10% de SEBS-g-2%AM. Lorsque le SEBS-g-2%AM a été ajouté au système PP/PET, la tension interfaciale a chuté jusqu'à une valeur plateau. Le copolymère utilisé a bien joué un rôle de modificateur interfaciale dans le système étudié. Une diminution d'un facteur 1.4 (41%) a été observée.

D'une manière similaire l'effet du copolymère sur la taille de la phase dispersée a été étudié sur des mélanges PP/PET 10/90 et 1/99. Lorsque le copolymère est ajouté à la phase dispersée, la taille de celle-ci a brusquement diminué pour atteindre un plateau à environ 5% de copolymère. Le rapport taille initiale/taille d'équilibre est de 3.5 pour le mélange concentré (10%) et la polydispersité du système va décroître de 1.8 à 1.4 (distribution de taille de particule plus étroite). Dans ce système concentré la diminution de la taille de la phase dispersée est attribuable à la diminution de la tension interfaciale et à la diminution de la coalescence. Dans le système dilué, la taille des particule est diminué d'un facteur 1.7. Comme aucune coalescence n'est possible car la probabilité que deux particules de phase dispersée se rencontre est trop faible, cette diminution n'est attribuée qu'à la diminution de la tension interfaciale. La différence entre ces deux comportements est attribuée à l'effet du copolymère sur la coalescence. En ce qui concerne la morphologie, on a constaté que même à saturation de l'interface, la taille des particules de PP dans le système dilué (1/99) est inférieure à la taille dans le système concentré. Cela implique que même à saturation de l'interface, une légère coalescence subsiste.

Étant donné que la taille dans le système PP/PET 1/99 n'est gouvernée que par la tension interfaciale, il devient intéressant de les comparer. Les mélanges sont produits dans un malaxeur interne (dynamique) tandis que les échantillons destinés à la mesure de la tension interfaciale n'ont subi aucun mélange; il est donc évident que les interfaces ne sont pas dans le même état et donc seuls les valeurs à saturation de l'interface seront comparées.

La taille des particules pour le système 1/99 lorsque le copolymère est ajouté chute d'un facteur 1.7 tout comme la tension interfaciale. Il semble donc qu'il existe une relation directe entre la taille des particules de phase dispersée et la tension interfaciale.

Finalement, le poids moléculaire, la concentration des différents polymères et l'aire interfaciale étant connus, l'aire interfaciale occupée par molécule peut être facilement calculée. Celle-ci vaut $8\text{nm}^2/\text{molécule}$ pour le mélange 10/90 et $10\text{ nm}^2/\text{molécule}$ pour le mélange 1/99. Cependant, dans ce calcul, on fait l'hypothèse que tout le copolymère se situe à l'interface ce qui semble hautement improbable pour les mélanges étudiés ici. Cette valeur est donc considérée comme une limite inférieure. En effet, dans le système étudié, le copolymère doit rejoindre l'interface, et y réagir. Dès lors, l'hypothèse que tout le copolymère soit à l'interface est trop restrictive pour le mélange étudié.

Afin de comprendre quels sont les mécanismes responsables de la compatibilisation du mélange PP/PET par le SEBS-g-AM, l'effet de la concentration en AM, greffé sur le copolymère SEBS, sur son pouvoir émulsifiant a été étudié en faisant varier cette concentration entre 0% et 4%. Lorsque la concentration en AM était inférieure à 1%, ce copolymère n'a eu aucun effet ni sur la taille ni sur la tension interfaciale. À partir de 1% d'AM, le copolymère a commencé à diminuer la taille de la phase dispersée ainsi que la tension interfaciale. En augmentant la concentration de AM, l'efficacité s'en est trouvée accrue. Cependant, un optimum a été trouvé pour le copolymère contenant 2% d'anhydride maléique. Le copolymère non greffé ne présentant aucune activité interfaciale détectable, il en a été conclu que le groupement styrène ne joue aucun rôle.

L'anhydride maléique semble être capable de réagir avec les groupement hydroxyl de fin de chaînes présents sur le PET (Tanrattankul et *al.* 1997) malgré une thermodynamique défavorable (Hu et *al.* 1993). Cependant il a fallu que la concentration d'anhydride atteigne un certain seuil de concentration. Les sites anhydrides du copolymère doivent rejoindre l'interface

pour ensuite rencontrer une fin de chaîne hydroxyl d'une molécule de PET afin de réagir, dès lors si la concentration en AM est trop faible, les chances qu'ont les groupes fonctionnels de rejoindre l'interface sont faibles. De plus, même si la réaction a lieu, la faible concentration en site AM va déplacer l'équilibre vers la formation des réactifs. En augmentant la concentration d'AM, la probabilité de réaction sera augmentée et l'équilibre chimique sera déplacé vers la formation du lien hémioester. Cependant, lorsque la concentration sera trop importante, les chaînes de PET greffées sur le SEBS viendront encombrer stériquement le copolymère ce qui diminuera son efficacité.

Les rôles respectifs de la tension interfaciale et de la coalescence sur la morphologie dans le mélange PP/PET ayant été établis, la manière dont la tension interfaciale et la coalescence diminuent en cours d'émulsification ou à des niveaux d'émulsifications partiels pourra être examinée. Les copolymères portant différentes concentrations d'anhydride nous ont permis d'obtenir différents niveaux d'émulsions pour le système étudié. Les courbes d'émulsification et les valeurs de tension interfaciale ont été comparées afin de déterminer comment la tension interfaciale et la coalescence ont été influencées par cet émulsification partielle. Les tailles pour les mélanges dilués compatibilisés avec les différents copolymères ont été estimées en se basant sur la relation trouvée précédemment. Pour les systèmes étudiés, les différences observées au niveau de la taille des particules à saturation étaient comparables aux différences observées sur le niveau de diminution de la tension interfaciale. Un certain niveau de coalescence résiduelle a été trouvé pour les différents mélanges concentrés.

Il a été conclu que la coalescence n'a pas été totalement supprimée même pour le copolymère le plus efficace. De plus, le système émulsifié par le copolymère portant 1% d'anhydride fut considéré comme un système possédant un état d'émulsification partiel; il semble donc que le niveau de suppression de la coalescence est à mettre en relation avec la valeur de la tension interfaciale.

Afin d'étudier cette relation plus en détail, l'évolution de la taille réduite de la phase

dispersée (rapport diamètre/diamètre initial) pour les mélanges 1/99 et 10/90 compatibilisé a été comparée en fonction de la densité surfacique de copolymère à l'interface. La différence entre les deux comportements a donné l'évolution de la suppression de la coalescence en fonction de la densité surfacique de copolymère à l'interface. Il a clairement été montré que la suppression de la coalescence s'est effectuée progressivement lorsque le copolymère a été ajouté et ce jusqu'à l'obtention de la saturation de l'interface.

Les données de tension interfaciale et de morphologie ont été utilisées afin de déterminer le paramètre c_1 du modèle de Lee et Park (1994). Ce paramètre représente la coalescence dans le système et n'est ni fonction de la tension interfaciale, ni fonction de la concentration de la phase dispersée. Ce paramètre a été obtenu par résolution numérique d'équations différentielles.

En comparant le mélange binaire 10/90 au mélange compatibilisé 1/99, on constate que le paramètre c_1 est passé de la valeur de 0.12 à la valeur 0.063, ce qui indique que la diminution de la coalescence entre ces deux mélanges est adéquatement décrite par ce paramètre. Le paramètre c_1 du modèle de Lee et Park semble donc être relié réellement à la coalescence et n'est donc pas uniquement un paramètre ajustable sans sens physique. De plus, la comparaison des paramètres c_1 avec les données de coalescence résiduelle a montré qu'il existait une relation non équivoque entre ces deux valeurs.

Les rôles respectifs de la diminution de la tension interfaciale et de la coalescence sur l'évolution de la taille de la phase dispersée ainsi que la relation entre leur diminution respective et la saturation de l'interface ayant été établis, ces mêmes relations vont maintenant être étudiées sur un mélange ayant un copolymère éthylène-propylène (EPR) comme phase dispersée et un polystyrène (PS) comme matrice. Cette étude permettra de généraliser les observations faites à des mélanges polymères compatibilisés par des voies non-réactives, et donnera la possibilité de contrôler la masse du copolymère car il ne sera plus formé *in situ*. Le

mélange va être compatibilisé par des copolymères diblocs poly(styrène-butadiène hydrogéné) symétriques (53% de PS:PD1) et asymétriques (30% de PS: CAP 4741).

La tension interfaciale entre l'EPR(matrice) et le PS (fil) a été étudiée par la méthode du fil cassant. Lorsque le copolymère symétrique (PD1) est ajouté à l'EPR, la tension interfaciale chute fortement jusqu'à la concentration critique de 7.5% où un plateau est atteint. La tension interfaciale a été diminuée d'un facteur 1.6 (37%). Ce plateau correspond à la saturation de l'interface.

Les théories thermodynamiques développées par Noolandi *et al.* (1982, 1984) et par Leibler (1988) décrite dans le chapitre 2 sont en mesure de prédire l'évolution de la tension interfaciale dans des mélanges polymères compatibilisés en fonction de la quantité de copolymère ajouté au système. Ces deux théories vont donc être comparées aux résultats expérimentaux obtenus.

Les théories thermodynamiques de Noolandi, prédisent qu'une relation linéaire existe entre la tension interfaciale et la concentration ce qui est peut être le cas dans la présente étude. Cependant, l'estimation du coefficient angulaire de la droite décrivant nos données ($-24 \text{ mNm}^{-1}/100\% \text{ copolymère}$) et calculé théoriquement ($-1.38 \cdot 10^{28} \text{ mNm}^{-1}/100\% \text{ copolymère}$) montre qu'il existe une non-adéquation de la théorie pour décrire les valeurs de tensions interfaciales obtenues expérimentalement. Cette théorie considère qu'il existe un équilibre entre la concentration de copolymère à l'interface et la concentration de copolymère dissous dans les deux phases. De plus, une relation exponentielle relie la masse molaire du copolymère et la diminution de la tension interfaciale. Les polymères utilisés ayant de hautes masses moléculaires et des viscosités importantes, on a suggéré que les problèmes de diffusion du copolymère vers l'interface empêche cet équilibre de s'établir.

Leibler (1988) expriment l'évolution de la tension interfaciale en fonction d'une puissance de $\ln(\phi)$. L'évolution de la tension interfaciale peut correspondre aux données expérimentales. Cependant, la théorie prédit que cette diminution apparaîtra à des concentrations nettement plus faibles que celles observées expérimentalement. Les différences observées ont été justifiées par les mêmes raisons que précédemment: la diffusion ne permet pas au système d'atteindre un équilibre thermodynamique. De plus il semblerait que l'effet de la masse moléculaire soit surestimé par ces théories.

Ces deux études théoriques ont soulevé le problème de la diffusion lors de mesures de la tension interfaciale dans des systèmes polymères compatibilisés. Signalons cependant que, lors des mesures effectuées à haute concentration, un plateau a été atteint et donc la valeur de la tension interfaciale au plateau a été considérée comme valide.

La proportionnalité directe entre la taille de la phase dispersée et la tension interfaciale trouvée pour le système PP/PET a ensuite été utilisée afin d'évaluer les rôles respectifs de la tension interfaciale et de la coalescence sur la morphologie du système EPR/PS. Il a été conclu que dans ce système, l'addition du copolymère diminue la taille de la phase dispersée de 85%: 48% sont causés par la diminution de la tension interfaciale, 37% sont causés par la diminution de la coalescence.

L'efficacité des copolymères asymétriques et symétriques a ensuite été comparée. Le copolymère asymétrique a diminué légèrement plus la tension interfaciale EPR/PS que le copolymère symétrique. Cependant, les différences observées étaient inférieures aux erreurs de mesures, et donc il peut être conclu que ces deux copolymères, à saturation de l'interface, donneront des valeurs de tension interfaciale très proches ce qui est en contradiction avec les études théoriques. Une explication possible justifiant ces différences entre la théorie et les valeurs expérimentales est que les théories thermodynamiques sont inadaptées pour décrire les systèmes de hautes masses moléculaires.

Finalement, le pouvoir émulsifiant des deux copolymères a été comparé à l'aide de la courbe d'émulsification. Il a été montré que le copolymère symétrique possédait un meilleur pouvoir émulsifiant. Cet effet a été attribué à l'aptitude qu'a ce copolymère de supprimer la coalescence. En effet, lors d'une coalescence, deux gouttes de phase dispersée vont se rencontrer et coalescer. Le copolymère en surface de ces gouttes va jouer un rôle de couche protectrice empêchant celles-ci de se rapprocher suffisamment pour coalescer. De plus, des molécules de matrice vont rester emprisonnées dans les chaînes du copolymère tournées vers la matrice. Ceci va accentuer l'effet carapace et donc diminuer la coalescence. Dans le système étudié présentement, la matrice était du PS et la phase dispersée de l'EPR. Le copolymère symétrique possédant un bloc styrénique plus long, il peut être supposé que la carapace de copolymère à l'extérieur de la phase dispersée sera plus épaisse, entraînant une plus grande efficacité vis-à-vis de la suppression de la coalescence.

Dans la dernière partie de ce travail, l'influence de la compatibilisation et de l'interface sur les propriétés mécaniques du système PP/PET/SEBS-g-2%AM a été examinée plus en détail. Les polyesters étant très souvent utilisés pour des applications où ils sont sous la forme de films, les propriétés de ce mélange étiré biaxialement et la relations entre ces propriétés et l'état de l'interface ont fait l'objet d'études approfondies. Les échantillons ont d'abord été produits par extrudeuse, ensuite un étirage a été effectué en deux temps: tout d'abord dans la direction longitudinale (Machine) puis dans la direction transversale (transverse).

Pour commencer, les mélanges PP/PET 10/90 et 20/80 produits par extrudeuse ont été examinés. La morphologie observée était similaire à celle d'échantillons produits par mélangeur interne. Cependant, il a été constaté que les tailles des particules de phase dispersée étaient supérieures pour les mélanges produits par extrudeuse. En effet, lors de la mise en oeuvre des mélanges, une filière rectangulaire plate a été utilisée et dans une telle filière le cisaillement étant très faible, des phénomènes de coalescence vont être engendrés.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques en traction de ces mélanges, l'addition du PP à la matrice de PET a causé une diminution du module. Cette diminution a été expliquée par le fait que la phase dispersée possédait un module plus faible que la matrice. Le même comportement a été observé lors de l'addition du copolymère.

Lorsque le polyester a subi un étirage biaxial, ses propriétés ont été fortement modifiées: une orientation de cristaux formés lors de l'étirage (orientation préférentielle dans la seconde direction d'étirage) est apparue. Il en résulte que les modules en traction ont été augmentés. Les modules en direction transverse étaient supérieurs aux modules en direction machine. Il a pu être confirmé par diffraction RX qu'une orientation des chaînes est apparue dans ce polymère.

L'addition d'une deuxième phase a fortement diminuer les propriétés de la matrice de PET. Lors de l'étirage, une décohésion s'est produite entre la matrice et la phase dispersée. Cette décohésion a entraîné l'apparition de vides remplis d'air donnant la possibilité au chaîne de PET de se relaxer. Ce polymère sera nettement moins orienté. Le volume d'air présent dans les mélanges est proportionnel à l'aire interfaciale présente dans le mélange et donc à la concentration de la phase dispersée.

Lorsque du copolymère a été rajouté aux mélanges, les propriétés mécaniques ont petit à petit augmentées jusqu'à l'obtention d'un plateau. Le copolymère a augmenté l'adhésion entre les deux phases du mélange et donc, lors de l'étirage biaxial, la matrice et la phase dispersée sont restées en contact. Dès lors, la phase dispersée a elle aussi été étirée. La fraction de vide présent dans les mélanges était à la saturation de l'interface (courbe d'émulsification). Cependant, une certaine fraction de vide résiduel est restée dans le système 20/80 et ce malgré la saturation de l'interface par le copolymère. Ceci indique qu'à cette concentration le copolymère n'est pas capable d'assurer une adhésion parfaite face à la contrainte importante que subi l'interface lors de l'étirage. Les études en diffraction R.X. ont confirmé ces

observations.

Soulignons tout d'abord que dans les mélanges polymères, ce sont souvent les propriétés à hautes déformations tels que l'allongement à la rupture ou la résistance au choc qui sont sensibles à l'état de l'interface. Lorsque les échantillons ont subi un étirage biaxiale, les propriétés caractérisées par de faibles déformations tel que le module en traction sont elles aussi sensibles à cette interface.

Une relation étroite a été trouvée entre la courbe d'émulsification et la quantification de la fraction de vide. Pour ces deux caractéristiques (morphologie et concentration en air) les concentrations critiques ont parfaitement coïncidé. Dans le cas du mélange 10/90, les propriétés mécaniques sont arrivées à un plateau avant la saturation de l'interface (morphologie). Et donc, même dans un état de saturation partielle, les propriétés mécaniques étaient à leur maximum. Pour le mélange 20/80 par contre, le plateau observé sur les propriétés mécaniques est apparu aux mêmes concentrations que pour celui observé sur la morphologie. Cependant, soulignons que pour ce mélange, même à saturation de l'interface, il restait de l'air présent dans l'échantillon. Ce qui explique pourquoi ces échantillons possédaient des propriétés plus faibles que les mélanges contenant 10% de phase dispersée.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES RÔLES RESPECTIFS DE LA COALESCENCE ET DE LA TENSION INTERFACIALE SUR LE CONTRÔLE DE LA TAILLE DE LA PHASE DISPERSÉE DANS UN MÉLANGE POLYÉTHYLÈNE TÉRÉPHTHALATE/POLYPROPYLENE

Ce premier article tentera de déterminer quel sont les rôles respectifs de la diminution de la tension interfaciale et de la coalescence sur la taille de la phase dispersée dans les mélanges de polymères compatibilisés. Les polymères utilisés sont un polyester, le polyéthylène téréphtalate (PET) qui fera office de matrice, un polypropylène (PP) qui sera la phase dispersée, et finalement un copolymère triblocs qui sera utilisé comme agent interfacial. Ce copolymère est un poly(styrène-butadiène hydrogéné-styrène) portant 2 % d'anhydride maléique. Les mélanges étudiées ont été produits par un malaxeur interne développant principalement un écoulement de type cisaillement. La tension interfaciale sera mesurée par la méthode du fil cassant et les résultats obtenus pour le système non compatibilisé seront comparée à des mesures faites par la méthode de la goutte sessile.

Cet article est paru dans le journal: "Journal of Polymer Science: PartB: Polymer Physics", Vol. 35, 2271-2280 (1997)

THE RELATIVE ROLE OF COALESCENCE AND INTERFACIAL TENSION IN CONTROLLING DISPERSED PHASE SIZE REDUCTION DURING THE COMPATIBILIZATION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE/POLYPROPYLENE BLENDS.

Jean-Christophe LEPERS, Basil D. FAVIS* and Ronald J. TABAR*.

Centre de Recherche Appliquée sur les Polymères (CRASP), Department of Chemical Engineering, Ecole

Polytechnique de Montréal, P.O.Box 6079 Stn "Centre ville", Montréal, Québec, CANADA H3C 3A7

* 3M COMPANY, 3M Film Technology Centre, 3M Centre, BLDG236-GB-05, St Paul, Mn; 55144-1000, U.S.A

SYNOPSIS

The breaking thread and the sessile drop methods have been used to evaluate the interfacial tension between a polypropylene (PP) and a polyethylene-terephthalate (PET). An excellent correlation was found between the two. The breaking thread technique was then used to evaluate the interfacial tension of these blends at various levels of a styrene-ethylene butylene styrene grafted with maleic anhydride (SEBS-g-MA) compatibilizer. In order to evaluate the relative roles of coalescence and interfacial tension in controlling dispersed phase size reduction during compatibilization, the morphology of PP/PET 1/99 and 10/90 blends compatibilized by a SEBS-g-MA were studied and compared. The samples were prepared in a brabender mixer. For the 10/90 blend, the addition of the compatibilizer leads to a typical emulsification curve and a decrease in dispersed phase size of 3.4 times is observed. For the 1/99 blend, a 1.7 times reduction in particle size is observed. In the latter case, this decrease can only be attributed to

the decrease of the interfacial tension. It is evident from these results that the drop in particle size for the 10/90 PP/PET blend after compatibilization is almost equally due to diminished coalescence and interfacial tension reduction. These results were corroborated with the interfacial tension data in the presence of the copolymer. A direct relationship between the drop in dispersed phase size for the 1/99 PP/PET blend and the interfacial tension reduction was found for this predominantly shear mixing device.

Keywords: Polymer, Blends, interface, morphology, interfacial tension, breaking thread, coalescence.

4.1 Introduction

Polymer blends are currently very important in obtaining new high performance organic materials without synthesizing totally new polymers. This allows the development of new materials where the properties of two or more polymers are synergistically combined [1]. One of the major problems is that most polymers are immiscible and that leads to a phase separation: a matrix and a minor phase[2]. In such a multiphase system, both the morphology and the interface are well known to be the main parameters controlling the overall physicommechanical behavior[3].

Copolymer molecules are widely known to play the role of interfacial modifier by promoting the mixing between immiscible polymers[4-6]. This leads to a reduction of the interfacial energy and the dispersed phase size. The added copolymer usually has segments which are chemically identical with those of each phase or which have an affinity with one or both phases. The emulsification is a result of the unfavorable interactions between the homopolymers which drive the copolymers toward the interface. The modifier then tends to anchor itself with each of its blocks in its respective homopolymer phase. The modifier decreases the enthalpy of mixing and interfacial free energy by separating both homopolymers. These phenomena are explained in greater detail by Noolandi and Hong [7-9] who found that

the enthalpy term counterbalances the entropy contribution; they arrived at this conclusion by theoretically considering the modification of the free energy when a copolymer is added.

When an emulsification agent is used for compatibilizing a polymer blend, a sharp decrease in minor phase size is observed with the addition of small amounts of the compatibilizer. This decrease is followed by a levelling-off at higher concentration. The concentration at which equilibrium is reached is called the critical concentration: at this point the interface is saturated with the compatibilizer. This curve is known as the emulsification curve and has been studied extensively for different blend systems in this laboratory[3, 10-13]. This drop in particle size with the addition of an interfacial modifier is believed to be related to both the decrease in interfacial tension and reduced coalescence. To date, no detailed study has shown the relative contribution of each to dispersed phase size reduction during compatibilization.

Watkins et al.[14] showed the decrease of the interfacial tension in a PC/SAN system by increasing the percentage of AN in the SAN phase. They measured the interfacial tension by the breaking thread method. Elemans and co-workers [15] showed a decrease of the interfacial tension in a HDPE/PS system with the addition of a PSgPE copolymer. Koberstein et al.[16] studied the decrease of the interfacial tension in a PS/PDMS compatibilized by a P(S-b-DMS) copolymer using the pendant drop method. They compared their measurements with predicted values based on Leibler's theories [17,18] for copolymer brushes. It was found that the degree of interfacial reduction was dependent upon the sample preparation procedure suggesting that there is a kinetic effect driving the saturation of the interface by the copolymer.

In this work the influence of the addition of a block copolymer on the PP/PET system has been studied. Polyethylene terephthalate is widely used as an engineering thermoplastic for packaging, electronics and other applications[19]. Blends of PET with polyolefins are known to improve the properties of the PET. Barlow et al.[20] and Chen et al.[21,22] showed that

a dramatic increase in the ductility is observed when styrene-ethylene butylene-styrene copolymer is added. Utilisation of a styrene-ethylene propylene copolymer led to the same results. Bataille et al.[23] and Young et al.[24,25] studied blends of PET and polypropylene grafted with maleic anhydride or acrylic acid. They established that the polypropylene is more finely dispersed when acrylic acid or maleic anhydride is present. They concluded that the grafted functions are able to compatibilize the blend.

In the present work, the effect of a tri-block copolymer on the morphology and interfacial tension of a PET/PP blend was studied. The interfacial tension of the blends containing modifier was measured by the breaking thread method. For the pure homopolymers, the interfacial tension was determined by both the breaking thread and sessile drop methods. These methods are based on different phenomena. The breaking thread method is a rapid dynamic method [26] that is based on the deformation of polymer fibers embedded in a matrix of another polymer. It requires the zero shear viscosity data. The sessile drop method is based on the equilibrium between gravity and the interfacial forces and requires polymer density data. As well, it takes hours in some cases to reach the equilibrium state.

The objective of this work is to determine the distinct role played by interfacial tension and by coalescence on the morphology of a polymer blend compatibilized by a copolymer. This study is based on both emulsification curves and interfacial tension measurements.

4.2 Theoretical Background

4.2.1 The Breaking Thread Method

The measurement of the interfacial tension by the breaking thread method is based on theories developed first by Lord Rayleigh [27] who suggested a model for the growth of a disturbance in a viscous jet in air. Later Tomotika[28] extended this theory for Newtonian liquids.

When a thread is embedded in a matrix, small sinusoidal distortions appear at the surface of the fiber. These distortions are caused by temperature microgradients that create amplitude differences in the Brownian motions. These small distortions grow exponentially with time when the distortion wavelength (λ) becomes larger than the initial circumference of the thread ($2\pi R_0$) as illustrated in Figure 4.1. The distortions and its evolution with time are shown for a PP/PET system in Figure 4.2. If $R(z)$ is the radius along the fiber, the profile at time t may be written $R(z)=R_0+\alpha \sin (2\pi z/\lambda)$.

For a given viscosity ratio (η_d/η_m) there will be a dominant wavelength (λ_m) for which the amplitude grows the fastest. We can define the dimensionless wave number $\chi_m=2\pi R_0/\lambda_m$; this parameter was tabulated by Tomotika as a function of the viscosity ratio[28].

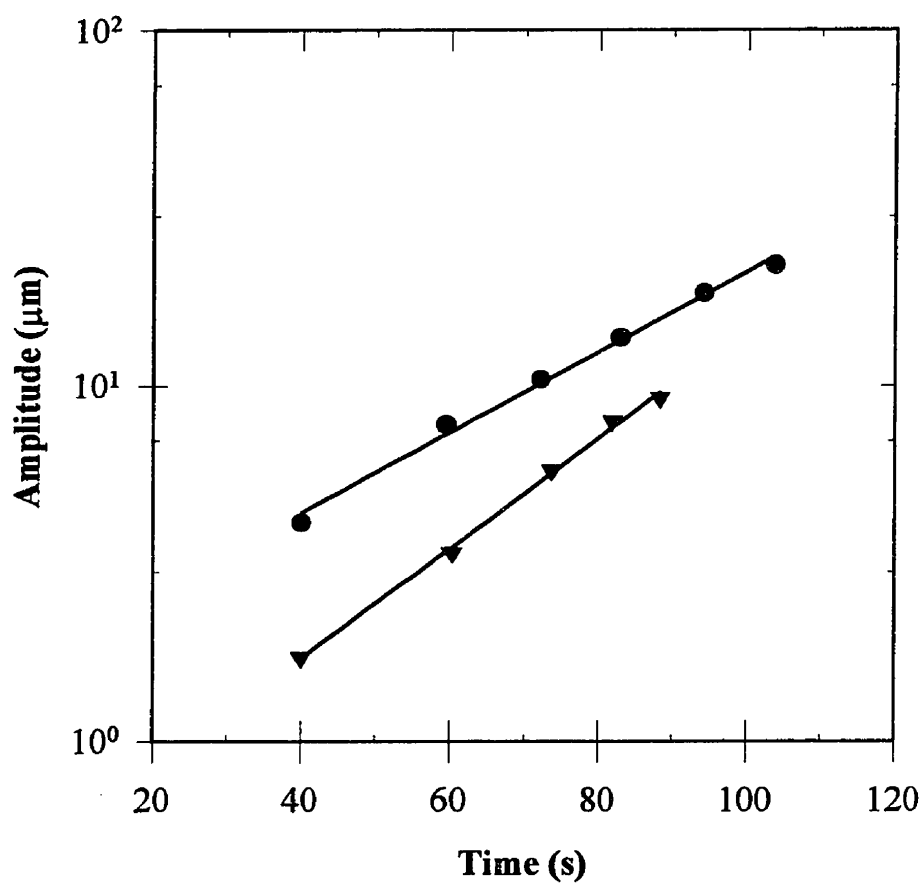
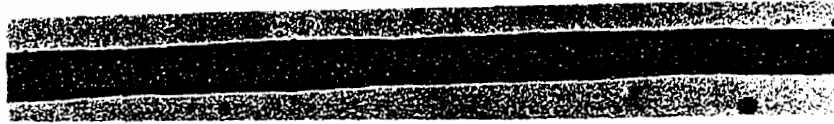


Figure 4.1: Distortion amplitude in a PET thread embedded in a matrix of PP as a function of time. Experiments on two different thread diameters are shown.

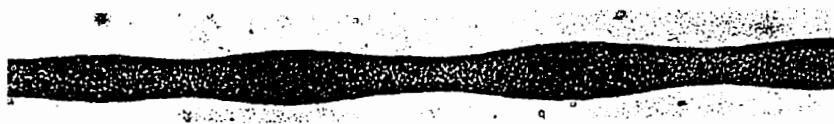
$t = 0s$



$t = 23.6s$



$t = 51.2s$



$t = 69.4s$



$t = 82.1s$



Figure 4.2: Rayleigh instability observed for a PET thread embedded in a matrix of PP.

The distortion whose wavelength is equal to λ_m will grow exponentially with time with a growth rate q :

$$q = \frac{\sigma \Omega(p, \lambda_m)}{2\eta_m R_0} \quad (4.1)$$

$$\alpha(t) = \alpha_0 e^{qt} \quad (4.2)$$

with:

$\alpha(t)$ = amplitude at the time t (m),

α_0 = initial amplitude (m),

σ = interfacial tension (N/m),

η_d = dispersed phase viscosity (Pa s),

η_m = matrix viscosity (Pa s),

p = viscosity ratio (η_d/η_m),

$\Omega(p, \lambda_m)$ = a tabulated function of p and λ_m .

It is possible to obtain the interfacial tension by measuring the evolution of the distortion amplitude of the fiber with time.

4.2.2 The Sessile Drop Method

The sessile drop method is another method used [29] to determine the interfacial tension of melted polymers. This method features a drop of a more dense fluid immersed in a less dense matrix. The drop sinks to the bottom of the reservoir of the matrix fluid. There the drop takes on an equilibrium shape which is a result of the balance of the gravitational force attempting to flatten the drop and the interfacial tension attempting to maintain the drop as a sphere. The

relative densities of the two fluids may be reversed, with the drop rising against a solid substrate at the top of the matrix fluid reservoir. This reversed configuration is also referred to as a captive drop.

Determination of the interfacial tension by the sessile drop method is made from an analysis of the profile of the drop after it has reached its equilibrium shape. The shape can be analyzed by measuring the maximum radius of the drop and the height of the drop at the line of maximum radius. This approach necessitates great precision in the measurements of the radius and drop height and requires the use of elaborate tables to aid in the calculation of interfacial tension.

The drop shape can be more reliably analyzed using fitting. In this method, the entire profile of the drop is digitized and then computer fitted to a profile from which the interfacial tension can be determined. The precision of this method is superior since it does not rely as heavily on one or two measurements, but includes the digitalization of many points.

The profile fitting method used here is that of Rotenberg for axisymmetric menisci. It involves a fitting of the digitalized profile to a Laplacian curve and subsequent determination of the interfacial tension. The Laplace equation is written as:

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = g\Delta\rho \frac{y}{\sigma} + \frac{2}{b} \quad (4.3)$$

where r_1 and r_2 are the first and the second derivatives of y with respect to x and x and y are the coordinates of the horizontal and the vertical axes. Other features of the system can also be determined, such as drop volume (and therefore density), drop surface area and contact angle.

4.3 Materials and methods

4.3.1 materials

The blends investigated in this study used PET as the matrix and PP as the dispersed phase. The PET resin used was supplied by the Minnesota, Mining, Manufactory Company (3M): its grade was ER 651000 with a molecular weight (M_w) of 36300g/mole. The polypropylene sample used was an isotactic polymer produced by Ziegler-Natta synthesis. Its molecular weight is: $M_n = 90000$ g/mole and $M_w = 391000$ g/mole. The polypropylene used in the sessile drop method was supplied by Exxon under the name of Escorene 3085 with a molecular weight (M_n) of about 170000g/mole. The antioxidant used was Irganox B-225 from Ciba-Geigy. The compatibilizer, a hydrogenated triblock styrene-ethylene-butylene- styrene (S-EB-S) copolymer grafted with 2% maleic anhydride, was supplied by Shell under the name of Kraton FG1901. Its molecular weight is $M_n = M_w = 50000$ g/mole. The copolymer contained 30% styrene. Various concentrations of compatibilizer were used, from 0% to 17.5% SEBS-g-MA based on the minor phase (PP). That is to say that 10 % interfacial modifier for a PP/PET 10/90 blend represents 1% of the total weight of the blend. The molecular weights of the different resins used are given in Table 4.1.

Table 4.1: Average molecular weight for the different polymers.

Polymer	M_n (g/mole)	M_w (g/mole)	M_w/M_n
PET	-----	36300	-----
PP	90000	391000	4.3
SEBS	50000	50000	1

4.3.2 Blend Preparation

Prior to each mixing experiment, the polymer resins were dried for 12 h under vacuum at 100°C to minimize hydrolytic degradation of the polyester during processing. The polypropylene was stabilized with 0.2% antioxidant. The blending was achieved in two steps in a Brabender Plasticorder with a chamber of about 20mL volume. In the first step, SEBS-g-MA was added to the dispersed phase. The polymers were then blended under nitrogen for 6 minutes with a roller blade speed of 100 rpm at a temperature of 200°C. The second step consisted of adding the PP (containing SEBS) to the PET. This blending was performed for 6 minutes under nitrogen at a roller blade speed of 100 rpm at 280°C. The brabender mixer is predominantly a shear mixing device.

4.3.3 Microscopic Observation and Image Analysis

Prior to observation, samples were microtomed at room temperature with a Leica JUNG RM 2065 microtome equipped with a glass knife. The samples were then etched by immersion in trichlorobenzene at 140°C for 4 hours to remove the minor phase (PP). Finally the samples were covered by a gold palladium alloy. A scanning electron microscope (JEOL model 820) was used to examine the shape and the size of the dispersed phase. The semi-automatic image analyzer used to measure the diameters of the dispersed phase was developed in-house. The operation of this instrument has been described elsewhere [30]. Six SEM photomicrographs were analyzed for each sample to calculate the number average diameter d_n , the volume average diameter, d_v , and the polydispersity P_d . On average, 200-300 diameters were used to obtain the final values. A correction [31] factor was applied to the diameters determined from SEM micrographs of microtomed surfaces.

4.3.4 Rheological Measurement

Knowledge of the zero-shear viscosity of the fiber and the matrix is critical for a correct determination of the interfacial tension by the breaking thread method. The zero-shear viscosities of the polymers used in this study were obtained by measuring the viscosity at different shear rates and by extrapolating the Newtonian plateau value with a Carreau model [32]. Disks of polymers were pressed from pre-blended resins between two metal plates in a mold at 200°C for the PP and 280 °C for the PET. Rheological measurements were performed on a constant stress rheometer in oscillation mode. The rheometer had a plate-plate geometry and a plateau diameter of 2.5 cm. All the experiments were carried out at 280°C or 288°C under dry nitrogen to avoid any degradation. At low shear rates, the $\tan \delta$ was sufficiently near 90° to consider the polymers as Newtonian non-viscoelastic fluids. The zero shear viscosities of the different polymers obtained by the Carreau model are given in Table 4.2 and the rheological curves for both homopolymers are given in Figure 4.3.

Table 4.2: Zero shear viscosity obtained for the pure homopolymer used in the breaking thread method.

Polymer	η_0 @280°C (Pa s)	η_0 @288°C (Pa s)
PET	95	25
PP	1900	1730

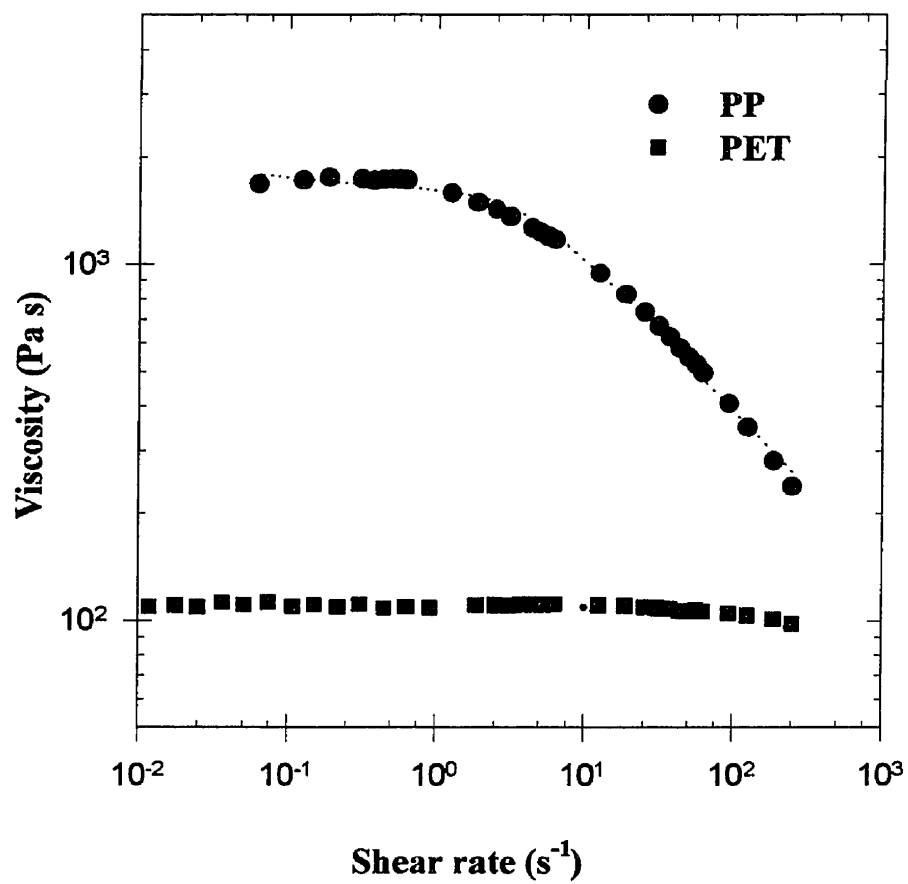


Figure 4.3: Rheological curves at 280°C for the pure PP and the pure PET.

4.3.5 Breaking Thread

Films of PP were pressed from pre-blended resins between two metal plates on a Carver laboratory press at 200°C. The PET fibers were obtained by drawing pre-mixed PET pellets on a hot plate as described previously [33]. The fiber diameters ranged from 10 to 80 μm . To make the sandwich, the polymer thread (15mm length) was inserted between two films of PP (10 mm X 10 mm). This sandwich was then inserted between a cover slip and a glass slide. The observation of the samples was carried out on a Nikon microscope in transmission. In order to carry out these experiments at high temperature, the microscope was equipped with a Mettler FP-2 hot stage controlled by the Mettler FP-90 Central Processor. To make measurements, digitalized images from the microscope were captured with a computer equipped by a Coreco Oculus image analysis system driven by Visilog 4.1.3 image analysis software. This software is able to record the time of the experiment while grabbing images. Measurements of the amplitudes and of the wavelengths were done by the software. Usually two or three distortions were monitored per thread. Between five and ten threads were monitored for each composition. The typical error in the interfacial tension observed was $\pm 5\%$. The viscosity ratio, the theoretical wave number and the function $\Omega(\lambda_{mp})$ are given in Table 4.3.

Table 4.3: Viscosity ratio, wavelength number and omega function for the homopolymer systems.

System	P	χ_m	$\Omega(\lambda_{mp})$
PP/PET @ 280	0.050	0.29	0.53
PP/PET @ 288°C	0.015	0.44	0.48

4.3.6 Sessile Drop

The experiments for the sessile drop method were carried out at 3M, St. Paul, Minnesota and the apparatus consisted of a light source, a heated sample chamber on a goniometer stage with 3-axis movement, a telescope and a camera, all maintained on an optical rail. All these items were obtained from Rame-Hart Inc. The light source was aligned and focused on the sample and along the optical rail. The insulated sample chamber was purged with nitrogen and thermostatically controlled. Finally, a 35 mm camera was attached to the telescope to photograph the progress of the experiment. During the experiment, the matrix fluid was contained in a rectangular glass cell of 3.8 cm x 3.8 cm x 2.50cm. The drop was maintained on a stainless steel pedestal with a diameter of about 0.5 cm: this pedestal was essentially used to ensure the axisymmetry of the drop.

During a typical experiment, a drop of the desired material was placed on the pedestal. The placement of the drop material was generally done on a hot plate in a dry box to minimize degradation. The pedestal was then lowered into the glass cell, resin pellets were poured around the pedestal in the cell and the system brought to 288°C causing the melting of the polymers.

Between two to four hours were required for the drop to achieve a stable shape. A photograph was then taken and the shape digitized on a Tektronik "4956" digitizing pad. The density of each polymer was obtained by measuring the size of a drop of known weight at the desired temperature.

4.4 Results

4.4.1 Interfacial Tension for the PET/PP Blend

The interfacial tension of the immiscible binary blend system of PP/PET, measured at 280°C and at 288°C by the breaking thread method and at 288°C by the sessile drop method are listed in Table 4.4. At 288°C, the interfacial tension measured by the breaking thread was 11.3 mN/m. This compares very well to the value of 11.7 mN/m obtained by the sessile drop method at the same temperature.

Table 4.4: Interfacial tension for the PP/PET system obtained by the breaking thread and sessile drop methods.

Method	Interfacial tension (mN/m)
Breaking thread @ 280°C	12.1
Breaking thread @ 288°C	11.3
Sessile Drop @ 288°C	11.7

4.4.2 Effect of the Modifier on the Interfacial Tension.

Breaking-thread measurements were made on about 10 distortions and only the distortions having a wavelength number of $\chi_m \pm 10\%$ were kept. The interfacial tensions for the different compositions are given in Figure 4.4 as a function of the percentage SEBS-g-MA present in the PP matrix (PP). It is evident that the addition of SEBS-g-MA to PP decreases the interfacial tension between PET and PP, confirming that SEBS-g-MA plays a surfactant role. This is probably due to the presence of polar groups which have a strong affinity for the PET. Moreover, MA grafted on the copolymer is well known to

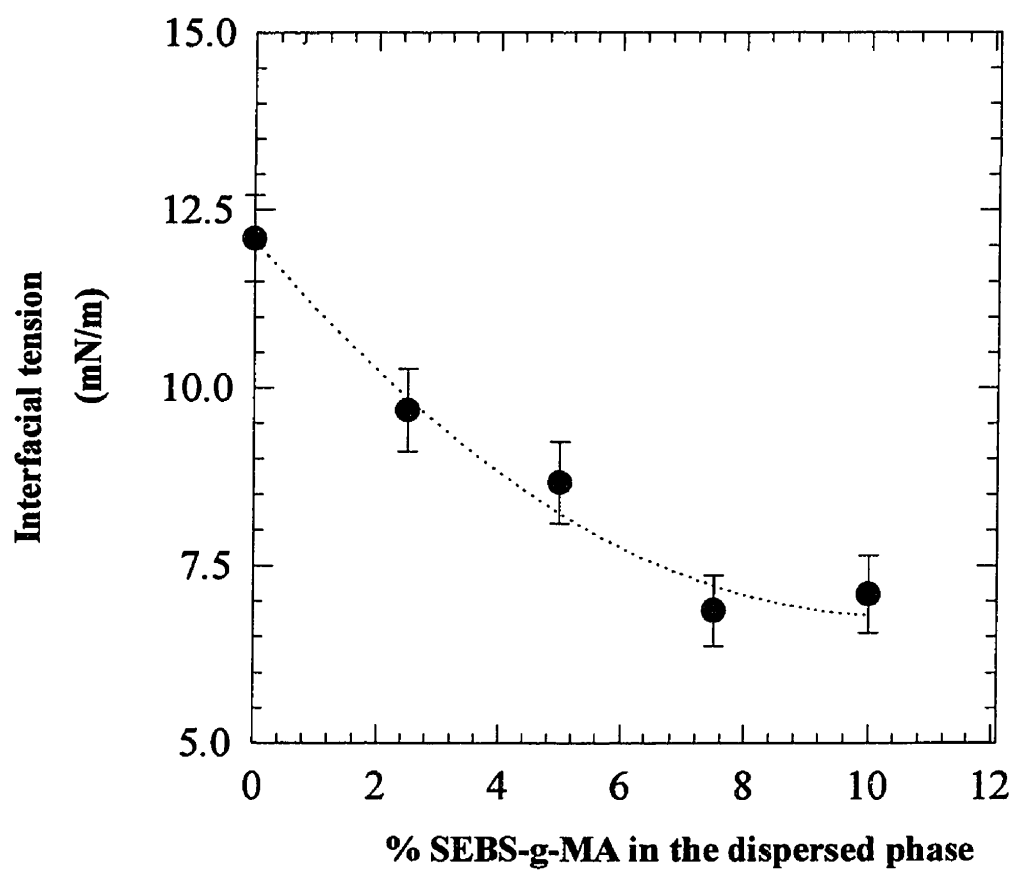


Figure 4.4: Dependence of the interfacial tension between PP (matrix) and PET (thread) as a function of the percentage of copolymer in the matrix.

bond with the PET by reacting with the PET acid end group[34]. The presence of EB in SEBS-g-MA also likely results in an affinity between the polyolefin and the copolymer. The specific interactions operating at the interface will be studied in a future paper.

4.4.3 Effect of Modifier on the Morphology.

The effect of the modifier on the morphology of the PP/PET 10/90 blend is illustrated in Figure 4.5. Initially, the particle size decreased as the quantity of compatibilizer increased to 5 %. Above 5%, the particle size seems to be constant and further increases in the quantity of compatibilizer did not significantly affect the particle size. An overall decrease of 3.5 times in the volume average diameter was observed. In addition, there was a narrowing of the phase size distribution dv/dn from 1.8 to 1.4, indicating that the compatibilizer rendered the blend more homogeneous. Figure 4.5 has the typical shape of an emulsification curve as described by Favis et al.[11,12]. The concentration of 5% compatibilizer is the interface saturation concentration: above this concentration, a quasi- equilibrium particle size is reached.

The effect of the modifier on the morphology of the blend was also studied on a PP/PET 1/99 system and is presented in Figure 4.6. At this composition, it can be assumed that no coalescence[11] of the dispersed phase was occurring. The typical shape of the emulsification curve was obtained in this case as well.

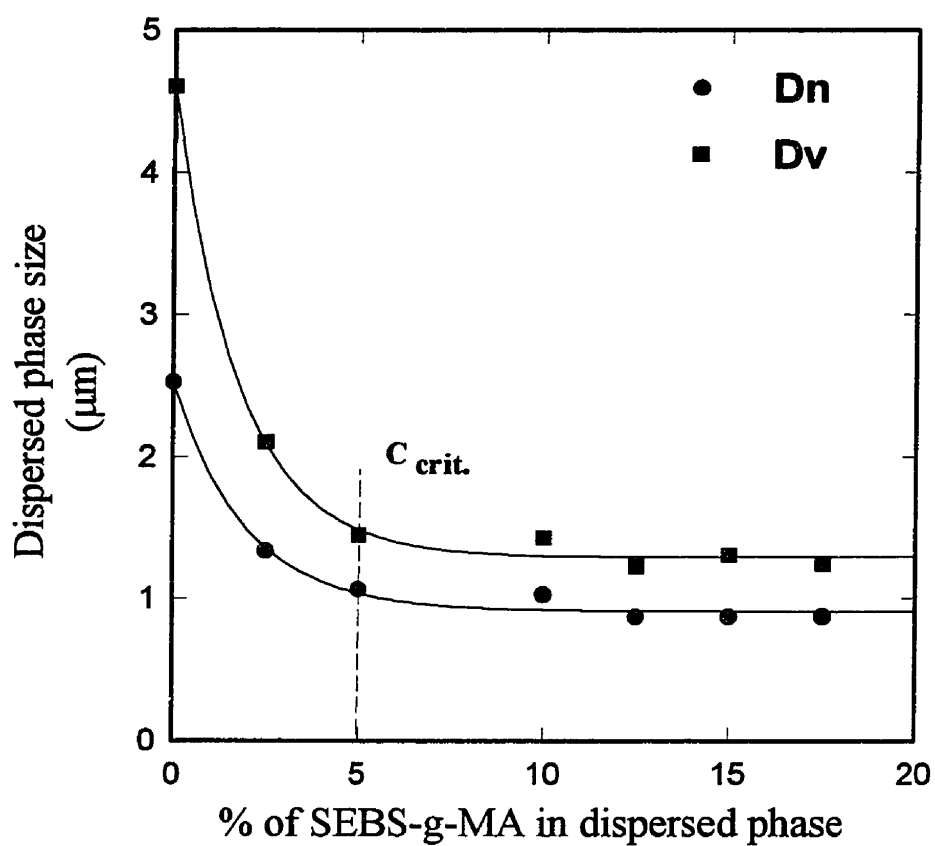


Figure 4.5: Dispersed phase size as a function of the amount of copolymer (based on the dispersed phase) in a PP/PET 10/90 system.

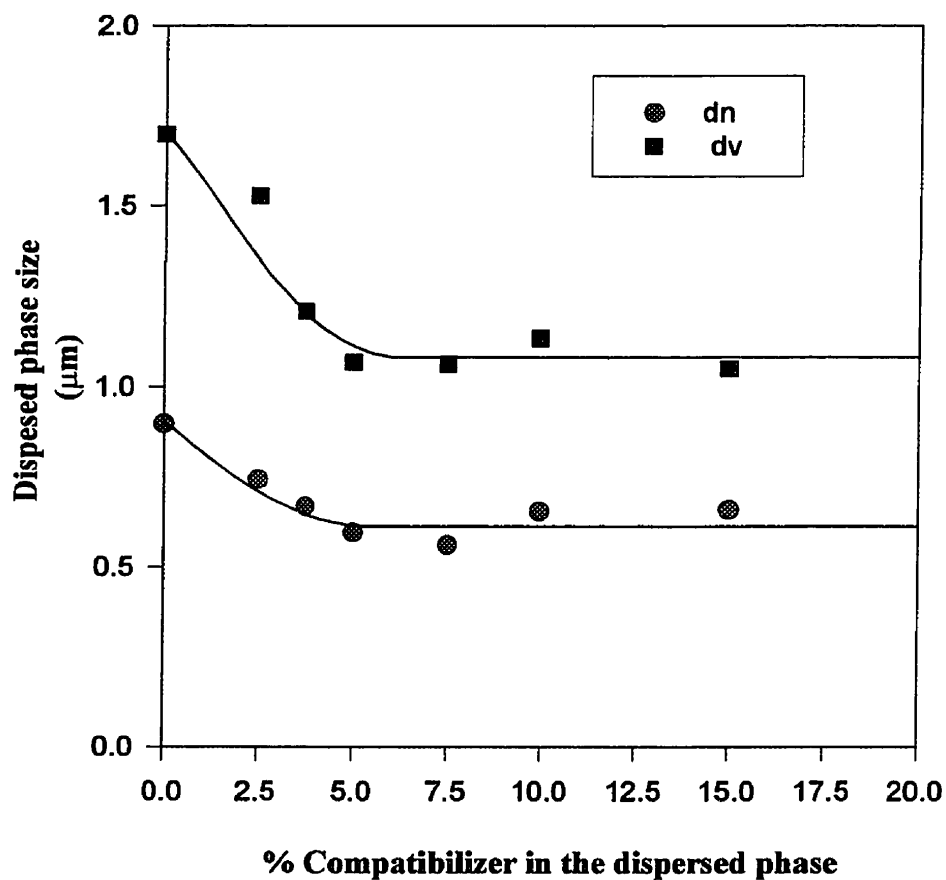


Figure 4.6: Dispersed phase size as a function of the amount of copolymer (based on the dispersed phase) in a PP/PET 1/99 system.

4.5 Discussion

The reduction of the size of the dispersed phase upon addition of an interfacial modifier is mainly caused by two different phenomena: a reduction of the interfacial tension and a reduction of the coalescence of the dispersed phase particles. In order to distinguish between these phenomena, the emulsification curves of the 1/99 and 10/90 PP/PET blends were compared (Figure 4.7).

First, it can be seen that without compatibilizer, the dispersed phase size is significantly higher for the 10/90 blend than for the 1/99 blend. This is explained by the fact that significant coalescence occurs in the 10/90 PP/PET blend. However, in the case of 1% PP, coalescence is unlikely, due to its high dilution. Hence, in the case of the 1/99 PP/PET blend, upon addition of copolymer, the decrease of the dispersed phase size is caused only by a decrease of the interfacial tension. For the 10/90 blend, the copolymer plays two roles: it decreases the interfacial tension and it suppresses coalescence. From Figure 4.7 and Table 4.4 it can be seen that 10% PP/PET shows a particle size decrease of 3.4 times compared to 1% PP/PET which displays a 1.7 times reduction. It is clear for this blend that both coalescence and interfacial tension are equally important in determining dispersed phase size reduction during compatibilization. Previous work in this laboratory [11] has shown that increasing the concentration of the dispersed phase has a significant effect on the particle size due to increased coalescence. If the dispersed phase concentration were to be increased to 20 or 30% it would be expected that the decrease in particle size after compatibilization would be mainly due to a reduction in coalescence.

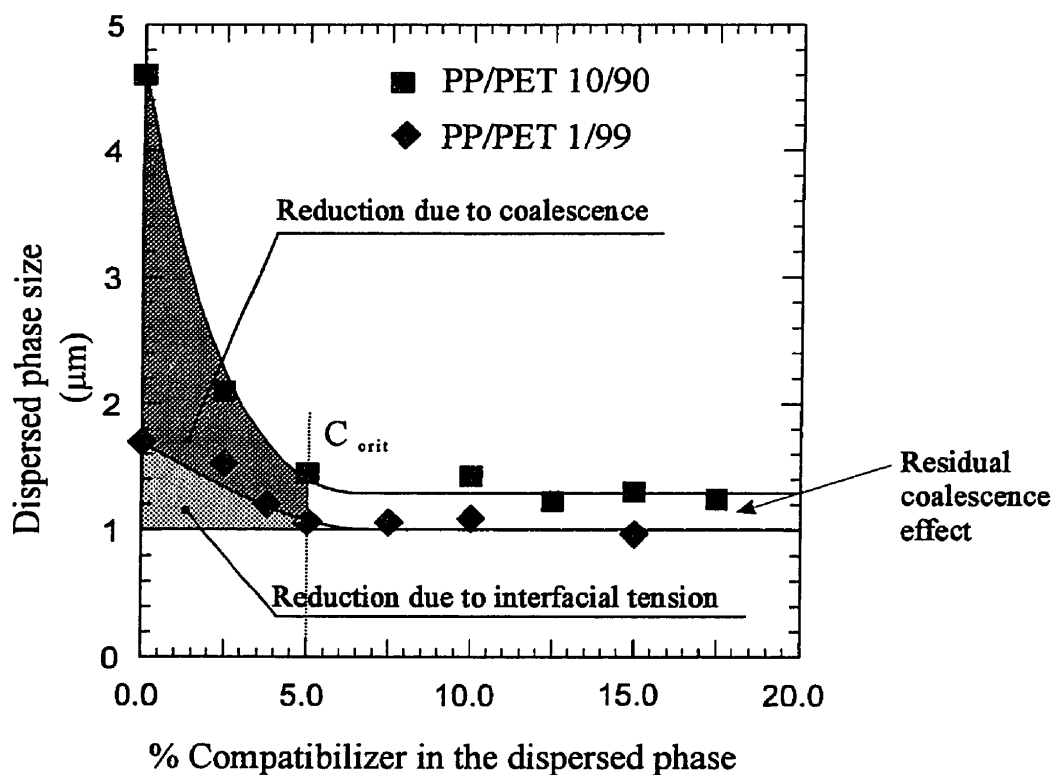


Figure 4.7: Dispersed phase size as a function of the amount of copolymer (based on the dispersed phase) for PP/PET 1/99 and PP/PET 10/90. The relative contribution of reduced coalescence and interfacial interfacial tension are shown.

Another important point is that the dispersed phase sizes at interfacial saturation for both blends are almost the same. Since it is assumed that no coalescence occurs at 1% PP, it can be concluded that for a PP/PET 10/90 blend at saturation of the interface, almost all of the coalescence phenomena are suppressed by the addition of the SEBS-g-MA. This phenomenon has been observed for other systems and modifiers in this laboratory [11]. As indicated in Figure 4.7 only a small residual coalescence effect remains for the 10% system as compared to the 1% case at concentrations greater than C_{crit} .

The morphology data was obtained in a dynamic mixing environment while the interfacial tension experiment is carried out under static conditions. In the latter case one might well imagine that there would be some difficulty for the modifier to reach the interface. In light of the above, it may seem surprising that an apparent minimum plateau value is observed for the interfacial tension data as a function of copolymer content in Figure 4.4. However, it is important to realize that the interfacial area of a thread with a diameter of 50 μm is 57 times smaller than the interfacial area of spheres with a diameter of 1.3 μm of equivalent total volume. It is not unreasonable therefore that interfacial saturation could be obtained during the breaking thread experiment.

In order to establish a relationship between the morphology and the interfacial tension, the average diameters of the PP/PET blend without compatibilizer and at saturation are compared with their respective interfacial tensions in Table 4.5. It can be seen that the ratio $d_v(\text{initial})/d_v(\text{equilibrium})$ for the PP/PET 1/99 is similar to the ratio of the initial interfacial tension/saturation interfacial tension. This indicates that there is a direct relationship between the interfacial tension and the morphology in the absence of coalescence. This is a confirmation of Taylor's theory[35,36] which predicts this behaviour for newtonian systems in shear flow. In this case the blends are produced by an internal mixer which is predominantly a shear mixing device.

Table 4.5: Dispersed phase size (d_v) without compatibilizer and with a saturated interface for 1/99 and 10/90 PP/PET blends and interfacial tension between PP and PET without compatibilizer and at saturation.

	At 0% compatibilizer	At saturation concentration	Init./Satur.
d_v (PP/PET 10/90) (μm)	4.6	1.3	3.5
d_v (PP/PET 1/99) (μm)	1.7	1.0	1.7
Interfacial tension (mN/m), 280°C	12.1	7.1	1.7

Knowing the molecular weight and interfacial area of the dispersed phase, it is possible to estimate the area occupied per molecule of copolymer at the interface from geometrical considerations assuming all the copolymer goes to the interface. In the 10/90 blend, the copolymer occupies $8 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ at the interface. In the 1/99 blend, the area occupied is $10 \text{ nm}^2/\text{molecule}$. However, it is unlikely that all of the copolymer reaches the interface and the effective area per copolymer chain is probably higher. The values presented here should therefore be considered as the lower limit values.

In previous studies on triblock and diblock copolymers (styrene, hydrogenated butadiene) for 10% EPR/PS blends it was found that the area occupied per molecule for a copolymer with a molecular weight (Mw) of about 70000 g/mole was $18 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ [10] or $5.6 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ [11] respectively. The triblock copolymer occupies more area at the interface than a diblock as might be reasonably expected. Recently, Dai et al.[37] studied the

interface between layers of polystyrene (PS) and poly(2-vinylpyridine) (PVP) where a deuterated PS-PVP copolymer with a molecular weight of 40000 g/mole for the PS block and 7000 g/mole for the PVP block was pre-blended in the PS layer. At saturation of the interface by the copolymer, they found that the area occupied per molecule for the copolymer was about $8 \text{ nm}^2/\text{molecule}$. In the present study, a graft copolymer is formed in-situ. Normally it would be expected, from entropic and geometrical considerations, that a graft copolymer would occupy even more area at the interface than diblocks or triblocks. The case of the in-situ formed graft copolymer however entails extra complications. Firstly, not only must the copolymer situate at the interface, it must react, migrate and then organize itself at the interface. This would likely lead to a situation where the assumption that all the copolymer is at the interface is even more unlikely than in the diblock or triblock case, yielding an artificially small area per molecule. It is also interesting to note that a previous study[3] on the in-situ formation of graft copolymer for polyamide (PA)/ polyethylene (PE) systems also reported a low value of $5 \text{ nm}^2/\text{molecule}$.

A further explanation supporting the relatively low area values observed in this study may be that perfect "likeness" of each segment of the copolymer with the homopolymer phase is not achieved. In fact, this copolymer contains polystyrene which is not miscible with either PET or PP. This may give the copolymer a more compressed form at the interface.

Leibler proposed a model based on the existence of two kinds of interfaces in polymer blends compatibilized with block copolymers: a dry and a wet brush[17]. For a relatively large interfacial area per chain, a wet brush is obtained when the homopolymer chains tend to penetrate into the copolymer brush. In contrast, when the copolymer chains are perpendicular to the interface and densely packed, the brush resembles a neat block copolymer lamella and is called a dry brush.

As has already been discussed, the interfacial area of 7 to 10 nm²/ molecule observed in this study is a lower limiting value since all the modifier does not likely find its way to the interface. This is a very high area value when compared to small molecules like stearic acid which is known to be oriented normal to the surface of water and occupies 0.2 nm²/ molecule. This point and the fact that the interface tension still is relatively high (7 mN/m) even at 10% interfacial modifier likely indicates little stretching of the chains and significant homopolymer penetration in the interphase region. These systems are therefore likely in the wet brush regime.

4.6 Conclusions

This work has shown that the breaking thread method can be successfully used to measure the interfacial tension between two homopolymers. The interfacial tension between the PET and the PP is 11.3 mN/m at 288°C compared with 11.7 mN/m measured by the sessile drop method at 288°C.

It has been shown that when an SEBS-g-MA copolymer is added to an incompatible polymer blend of PP and PET, the dispersed phase size decreases for both the 1% and 10% dispersed phase case. The relative roles of coalescence and interfacial tension in reducing the particle size can be directly extrapolated from these results since at low concentrations of dispersed phase, (1%), only the decrease of the interfacial tension plays a role. At ten percent of dispersed phase, both the lowering of the interfacial tension and suppression of coalescence cause the phase size decrease about equally. Moreover, in this predominantly shear mixing device, a direct relationship between the drop in interfacial tension and the dispersed phase reduction of the blend in the presence of interfacial modifier has been observed. The area occupied per interfacial modifier molecule at the interface is estimated to be about 8 nm²/molecule for the 10/90 PP/PET system.

Acknowledgements

This work was made possible by financial support from the Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M), St. Paul, Minnesota and by "Fond pour la formation de chercheurs et l'aide à la recherche" (FCAR). The authors also acknowledge Dr. Susan Kent for highly fruitful discussions.

4.7 References and notes

- 1 L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Hanser publisher, N-Y, Chap. 1, (1989).
- 2 D. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", Academic Press, E.-U, chap. 2, 4, 14, (1977).
- 3 B. D. Favis, *Polymer*, **35**, 1552, (1994).
- 4 R. Fayt, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci. , Polym. Lett. Ed.*, **19**, 79, (1981).
- 5 R. Fayt, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci. , Polym. Phys.*, **19**, 1269, (1981).
- 6 R. Fayt, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci. , Polym. Phys.*, **20**, 2209, (1982).
- 7 J. Noolandi, and M. K. Hong, *Macromolecules*, **15**, 482, (1982).
- 8 J. Noolandi, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 70, (1984).
- 9 J. Noolandi, and M. K. Hong, *Macromolecules*, **17**, 1531, (1984).
- 10 M. Matos, B. D. Favis, and P. Lomellini, *Polymer*, **36**, 3899, (1995).
- 11 P. Cigana, B. D. Favis, and R. Jerome, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **34**, 1691, (1996).
- 12 J. M. Willis, B. D. Favis, and J. Lunt, *J. Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1073, (1990).
- 13 J. M. Willis, and B. D. Favis, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1416, (1988).
- 14 V. H. Watkins and S. Y. Hobbs, *Polymer*, **34**, 3955, (1993).
- 15 P. H. M. Elemans, J. M. H. Janssen, H. E. H. Meijer, *J. Rheol.*, **34**, 1311, (1990).
- 16 H. Wu, J. T. Koberstein, J. P. Lingelser, and Y. Gallot, *Macromolecules*, **28**, 5209, (1995).

- 17 L. Leibler, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **16**, 1, (1988).
- 18 D. Broseta, G. H. Fredrickson, E. Helfand and L. Leibler, *Macromolecules*, **23**, 132, (1990).
- 19 V. Bordereau, Z. H. Shi, L. A. Utracki, P. Sammut, and M. Carrega, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1846, (1992).
- 20 J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polym. Eng. and Sci.*, **24**, 525, (1984).
- 21 I. M. Chen, and C. M. Shiah, *47th ANTEC, SPE*, 1802, (1989).
- 22 I. M. Chen, and C. M. Shiah, *Plastics Engineering*, **33**, octobre (1989).
- 23 P. Bataille, S. Boissé, and H.P. Schreiber, *Poly. Eng. Sci.*, **27**, 622, (1987).
- 24 M. W. Young, M. Xanthos, and J. A. Biesenberger, *47th ANTEC, SPE*, 1835, (1989).
- 25 M. W. Young, M. Xanthos, and J. A. Biesenberger, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 355, (1990).
- 26 P. H. M. Elemans, J. M. H. Janssen, and H. E. H. Meijer, *J. Rheol.*, **34**, 1311, (1990).
- 27 Lord Rayleigh, *Proc. Roy. Soc., Ser.*, (London), **29**, 71, (1879).
- 28 S. Tomotika, *Proc. Roy. Soc., Ser.*, (London), **A150**, 322, (1935).
- 29 W. Y. Lau, and C. M. Burns, *Surface Science*, **30**, 483, (1972).
- 30 B. D. Favis, and J. P. Chalifoux, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1591, (1987).
- 31 S. A. Saltikov, *Proc 2nd Int. Cong. for Stereology*; Helias: New York, (1967).
- 32 P. J. Carreau, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 99, (1972).
- 33 J.-C. Lepers, and B. D. Favis, *53rd ANTEC, SPE*, 1835, (1995).
- 34 T. L. Carté, and A. Moet, *J. of App. Polym. Sci.*, **48**, 611, (1993).
- 35 G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc., Ser.*, (London), **A 138**, 41, (1932).
- 36 G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc., Ser.*, (London), **A 146**, 501, (1934).
- 37 K.H. Dai, E.J. Kramer and K.R. Shull, *Macromolecules*, **25**, 220 (1992).

CHAPITRE V

INFLUENCE DU DEGRÉ D'ÉMULSIFICATION SUR LA TENSION INTERFACIALE ET LA COALESCENCE DANS UN MÉLANGE POLYÉTHYLÈNE TÉRÉPHTHALATE/ POLYPROPYLENE COMPATIBILISÉ.

Le chapitre précédent ayant déterminé quels étaient les rôles de la tension interfaciale et de la coalescence sur un mélange de polymère PP/PET compatibilisé par un copolymère tribloc SEBS-g-2%AM, ce même mélange va maintenant être étudié à différents niveaux d'émulsification. Pour ce faire, l'effet de copolymères de SEBS portant différentes concentration d'anhydride maléique va être étudié. Tout d'abord le rôle de l'anhydride maléique va être étudié plus en détails. Ensuite le niveau d'émulsification et son influence sur la taille de la phase dispersée, sur la tension interfaciale et sur la coalescence vont être étudié. Pour terminer, les données expérimentales vont être comparées avec un modèle rhéologique (Lee et Park 1994) décrivant l'évolution de l'aire interfaciale dans un système binaire en fonction des caractéristiques rhéologiques et physiques du système. Cette comparaison permettra de montrer si certains paramètres ajustables de ce modèle ont un sens physique ou non.

Cet article a été soumis au journal: " Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics"

The Influence of Partial Emulsification on Coalescence Suppression and Interfacial Tension Reduction in PET/PP Blends

Jean-Christophe LEPERS, Basil D. FAVIS* and Christophe LACROIX

Centre de Recherche Appliquée sur les Polymères (CRASP), Department of Chemical Engineering, Ecole Polytechnique de Montréal, P.O.Box 6079 Stn "Centre ville", Montréal, Québec, CANADA H3C 3A7

ABSTRACT

This study examines how the relative role of coalescence suppression and interfacial tension reduction influence the particle size at various levels of in-situ compatibilization. The polymers studied are polyethylene terephthalate (PET) as matrix and a polypropylene (PP) as dispersed phase compatibilized by a triblock copolymer of poly(styrene-hydrogenated butadiene-styrene) (SEBS) grafted with maleic anhydride. The interfacial tension was studied by the breaking-thread method and it was used along with the morphology to characterize the emulsification efficacy of the copolymers. By modifying the concentration of MA grafted on the SEBS, different levels of emulsification of the blends were obtained. By distinguishing the relative role of interfacial tension and coalescence suppression in diminishing particle size it is shown that varying degrees of residual coalescence remain depending on the level of %MA in the copolymer. A detailed study of the 2%MA system below interfacial saturation was carried out to shed further light on the dependence of coalescence suppression on emulsification level and interfacial coverage. After separating out the contribution of interfacial tension on particle size reduction, it is shown that coalescence suppression for this system increases gradually with areal density of modifier at the interface right up to the region of interfacial saturation. Finally, the interfacial and morphological data were used to test the ability of the Lee and Park model to describe coalescence in polymer blends. Reasonable agreement was found between the

parameter c_1 describing the coalescence in that model and the trends related to residual coalescence from this study.

Keywords: Polymer, blends, morphology, interfacial tension, coalescence.

5.1 Introduction

In the polymer blends field, engineering thermoplastics represent an important part of ongoing research. Blends with polyesters, specifically blends of poly(ethylene terephthalate) with polyolefin are of particular interest since large amounts of these polymers are available through recycling technology and since PET is widely used as a thermoplastic for packaging, electronics and other applications[1]. Blends of PET with polyolefins are known to improve certain properties of the PET when an interfacial modifier is added to the blend[2-11]. Barlow et al.[2] and Chen et al.[3,4] showed that a styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) results in an increase of the ductility of such a blend. Nevertheless, more pronounced effects are observed when a functionalised copolymer is used and, more precisely, a grafted maleic anhydride SEBS copolymer[6,7]. Those studies showed that in a PP/PET blend the copolymer decreased the dispersed phase size. Other studies[8,11] have shown that the SEBS-g-MA modifier results in an improvement of the mechanical properties of the blends

In order to understand why SEBS-g-MA is an effective interfacial modifier for PP/PET blends, one must consider the interactions between the copolymer and the respective homopolymers. The affinity of the copolymer with the PP is caused by a partial miscibility of the PP with the EB block of the SEBS. Recent work by Otsuka et al.[12] has shown that miscibility occurs between isotactic polypropylene and a hydrogenated poly(styrene-co-butadiene).

The affinity between the SEBS-g-MA and the PET is due to a totally different mechanism. It is supposed that the maleic anhydride grafted on the SEBS reacts with the PET

hydroxyl end groups to form a chemical link with the polyester chains. This forms an in situ generated SEBS-g-PET during melt blending. It is well known in the literature that primary alcohols with a hydrocarbon chain longer than C_5 have a tendency to react with cyclic anhydride functions[13]. The esterification is an exothermic reaction which follows second order kinetics. Applications of such a reaction in polymeric systems have been studied with particular attention given to the temperature sensitivity of the reversibility of the reaction. Although studies[13,14] have clearly demonstrated the ease of reaction at low temperature for such types of functional groups, it is clear that the reaction becomes difficult at high temperature since the equilibrium is shifted to the reactants with increasing temperature. Despite this, several papers have shown that the reaction does take place at higher temperature.

In work on polybutylene terephthalate (PBT) and ethylene-propylene (EPR) functionalized with maleic anhydride (MA) blends at 240°C, Cecere et al.[15] showed that a reaction between MA and the hydroxyl groups of the PBT takes place. This was demonstrated by dissolving the PBT and the EPR and by isolating crosslinked EPR. The presence of crosslinked EPR can be explained by the reaction of EPR-g-MA with both the hydroxyl terminal groups of PBT. Differential scanning calorimetry on the crosslinked rubber showed a PBT melting peak. The MA grafted on the EPR is able to create, in situ, a PBT-EPR copolymer which decreases the dispersed phase size and increases the toughness of their blend.

Hu and Lindt[16] studied the kinetics of monoesterification of styrene-maleic anhydride copolymers with alcohols in solvent. Because that reaction produces a hemiester which can experience the inverse reaction, the esterification is considered as a reversible reaction.

When the temperature is increased the reaction is faster because of kinetic considerations, but the conversion rate is decreased because the equilibrium is shifted to the reactants. Moreover, that work showed that 4-dimethylaminopyridine or tributylamine were effective catalysers for that reaction. Finally, Tanrattanakul et al.[17, 18] showed direct

evidence of reaction between the PET and the maleic anhydride grafted on SEBS at high temperature. In their work, they extracted the SEBS from a PET/SEBS blend by THF in order to recover the pure PET. They showed, by photo acoustic FTIR that this pure PET phase contained unextracted SEBS-g-MA which had to be chemically linked to the PET in order to not be extracted by the solvent. The above work demonstrates that even though the reaction between the MA and polyester appears to be difficult in terms of thermodynamic equilibrium, it is very rapid. Copolymers issuing from that reaction have been shown to be present and were able to compatibilize the blend.

In immiscible polymer blends, interfacial modifiers are widely used to promote interfacial mixing between both phases of the blends[19-21]. The addition of the interfacial modifier leads to a reduction of the dispersed phase size which is related to both the drop in interfacial tension (interfacial energy) and suppression of the coalescence. Few studies however have attempted to separate out the relative contribution of the two. In the first papers[22,23] in this series the morphology of PP/PET1/99 and 10/90 blends compatibilized by SEBSgMA were studied and compared in order to evaluate the relative roles of coalescence and interfacial tension in controlling dispersed phase size reduction during compatibilization. For the 10/90 blend, the addition of the compatibilizer leads to a typical emulsification curve[24] and a decrease in dispersed phase size of 71% was observed. For the 1/99 blend, a 41% reduction took place. In the latter case, this decrease can only be attributed to the decrease of the interfacial tension. It is evident from these results that the drop in particle size for the 10/90 PP/PET blend after compatibilization is almost equally due to diminished coalescence and interfacial tension reduction. These results were corroborated with a direct study of the interfacial tension in the presence of the copolymer. A linear relationship between the drop in dispersed phase size for the 1/99 PP/PET blend and the interfacial tension reduction was found for this predominantly shear mixing device, a direct confirmation of Taylor theory[25,26].

Recent studies on LLDPE/PVC blends have confirmed the direct dependence of interfacial tension on dispersed phase size[27]. In that work a composition study revealed that no coalescence occurred in that system even for blends containing 25% dispersed PVC. This was considered to be due to the low interfacial tension between the matrix and the dispersed phase (3.5 mN/m). Different block copolymers, a polystyrene-acrylic acid, a polyisoprene-4-vinylpyridine, and a hydroxyl terminated polystyrene were used to compatibilise the blend. These interfacial modifiers were designed based on acid-base interactions and were shown to be of varying efficacy at compatibilizing the interface. At saturation of the interface, a direct relationship was found between the interfacial tension as measured by the breaking thread method, and the dispersed phase size. As in the previous work[23] the blends were prepared in an internal mixer.

A number of studies[28-33] have been carried out on the effect of various material parameters on the coalescence and on the influence of coalescence on the dispersed phase size. In a binary blend, the fluids exist in the form of a dispersed phase in a matrix. As a result of mixing, drops of dispersed phase will tend to collide and eventually coalesce. When the trajectories of two droplets pass each other at a distance smaller than the sum of their radii, they will collide. A complex collision process then takes place[28]. First, their sides flatten due to the hydrodynamic forces acting on the droplets. The film entrapped between the two flattened sides will be expelled, a process known as drainage. Finally, the thickness of that film will decrease. Below a certain value, surface waves driven by van der Waals forces will rupture the film. The coalescence will depend on two principal parameters: the number of collisions and the ability of the blend to drain the film until the critical thickness is reached. The number of collisions is a function of the square of the concentration of the dispersed phase and is an inverse function of the particle size as described by Smoluwchowski[29]. Film drainage is a complex phenomenon which depends directly on the interfacial tension between both fluids and is in inverse proportion to the viscosity of the matrix. Moreover, the higher is the shear in the

blend, the lower is the available time to execute a coalescence of two drops and so the lower is the tendency for coalescence.

The discussion above is essentially based on studies considering the coalescence of two droplets with a controlled diameter. When the coalescence is studied in polymer blends, high viscosity and elasticity complicate the phenomenon. In addition, for concentrated blends, not only two but three or more droplets can meet and coalesce at the same time[30]. For a system having a low viscosity ratio (dispersed phase less viscous than the matrix) the drainage is essentially controlled by the resistance offered by the film to deformation and acceleration. In that situation, the interface is considered as fully mobile[31, 32]. In contrast, an immobile interface case takes place when the dispersed phase is highly viscous compared with the matrix. In that case it is much more the behavior of the dispersed phase which will drive the coalescence process.

The presence of a modifier at the interface between both polymers renders the interface immobile and diminishes coalescence. When two neighboring drops approach each other a copolymer interfacial modifier present at the interface will be compressed[33], increasing the forces needed to bring the droplets near enough to coalesce. In addition, matrix chains entrapped in the copolymer chains will not be able to drain out of the film comprised between the droplets. Both of these phenomena result in a decrease in coalescence when a copolymer interfacial modifier is added to a polymer blend.

In this study blends at various levels of compatibilization will be analyzed to evaluate how the relative role of coalescence suppression and interfacial tension reduction influence the particle size at various stages in the emulsification process. This will be achieved by varying the level of maleic anhydride grafted to the SEBS and also by carrying out a detailed study of the emulsification process below the critical concentration of modifier required for interfacial saturation. As in the first paper, combined interfacial tension and morphology analysis are used

to separate out the relative role of coalescence and interfacial tension. The various levels of coalescence suppression will be used to test the validity of coalescence predictions in a recently proposed model for viscoelastic systems[34].

5.2 The Lee and Park model

Recently Lee and Park[34] have proposed a model which can be used to describe the rheological behavior of a blend undergoing dynamic mixing. This model is based on the Doi and Ohta[35, 36] theory. Doi and Ohta proposed a phenomenological model for the rheological behaviour of a 1:1 immiscible blend of two Newtonian fluids with the same viscosity. In the Lee and Park model, a tensor q_{ij} and a scalar Q are used to describe both the anisotropy and the specific interfacial area in the blend respectively. The time evolution of Q and q_{ij} are affected by the external flow which orients the interface to an anisotropic state increasing the interfacial area and by the interfacial tension which has the opposite influence. Lee and Park have considered three different mechanisms of relaxation, and have introduced an additional term (related to the break-up) on the time evolution equation of Doi and Ohta. These mechanisms are: coalescence characterised by equation 5.1, shape relaxation characterised by equation 5.2 and break-up characterised by equation 5.3:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{interfacialtension} = -c_1 \left(\frac{\sigma Q}{\eta_m}\right) Q \quad (5.1)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{q_{ij}}{Q} \right)_{interfacialtension} = -c_2 \left(\frac{\sigma Q}{\eta_m} \right) \left(\frac{q_{ij}}{Q} \right) \quad (5.2)$$

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{interfacial tension}} = -c_3 \left(\frac{\sigma}{\eta_m}\right) q_{ij} q_{ij} \quad (5.3)$$

In these equations, σ is the interfacial tension and η_m , the viscosity of the matrix. The terms c_1 , c_2 and c_3 are dimensionless values related to the phenomenon that they are representing. The equation of evolution of the anisotropy tensor (equation 4.4) and of the interfacial area (equation 5.5) are the following:

$$\begin{aligned} \frac{dq_{ij}}{dt} = & -q_{ij}\kappa_{kj} - q_{jk}\kappa_{ki} + \frac{2}{3}\delta_{ij}\kappa_{lm}q_{lm} - \frac{Q}{3}\dot{\gamma}_{ij} + \left(\frac{q_{lm}\kappa_{lm}}{Q}\right) \\ & - d_1 \frac{\sigma}{\eta_M} Q q_{ij} - d_1 d_3 \frac{\sigma}{\eta_M} \left(\frac{q_{lm}q_{lm}}{Q}\right) q_{ij} \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa_{ij}q_{ij} - d_1 d_2 \frac{\sigma}{\eta_m} Q^2 - d_1 d_3 \frac{\sigma}{\eta_M} q_{ij}q_{ij} \quad (5.34)$$

where η_M is the viscosity of the matrix, $\gamma_{ij} = \kappa_{ij} + \kappa_{ji}$ are the components of the rate of deformation tensor, and κ_{ij} are the components of the velocity gradient tensor. d_1 , d_2 , d_3 (λ , μ , ν respectively in Lee and Park[34]) are denoted as degrees of total relaxation and of breakup and shape relaxation expressed by $d_1 = c_1 + c_2$, $d_2 = c_1/(c_1 + c_2)$ and $d_3 = c_3/(c_1 + c_2)$. The c_2 and c_3 parameters are calculated knowing the physical characteristics of the blend.

The kinetics of relaxation expressed by equation 5.3 contain the term $c_1 \sigma Q / \eta_m$ which can be related to a first order relaxation rate. The influence of the interfacial tension and of the viscosity of the matrix appear directly in that first order relaxation rate. The term c_1 can be considered as a parameter which characterises the coalescence in the blend. The higher the value of this parameter, the higher the coalescence and the lower the c_1 , the lower the coalescence[37].

5.3 Materials and methods

5.3.1 Materials

A general purpose polyethylene terephthalate (PET), ER 651000, supplied by the Minnesota, Mining, Manufacture Company (3M) was used as the matrix. Its molecular weight (Mw) is 36300g/mole. The dispersed phase was an isotactic polypropylene (PP) produced by Ziegler-Natta synthesis. Its molecular weight is: $M_n = 90000$ g/mole and $M_w = 391000$ g/mole. The antioxidant used was Irganox B-225 from Ciba-Geigy. The compatibilizers, hydrogenated triblocks styrene-ethylene-butylene-styrene (S-EB-S) copolymer grafted with 0%, 0.5%, 1%, 2% and 4% maleic anhydride, were supplied by Shell under the name of Kraton FG1652, RP6510, FG1921X, FG1901 and B51-4 respectively. Their molecular weights, as measured, are $M_n = M_w = 50000$ g/mole. The ratio of styrene to ethylene/butylene was 28/72 by weight. The number of MA sites per copolymer chain is given in Table 5.1. For the clarity of the paper, nongrafted SEBS is called NG, and the SEBS grafted with 0.5%, 1%, 2% and 4% were called G0.5, G1, G2 and G4. In preparing the blend mixtures, various concentrations of compatibilizer were used, from 0% to 17.5% SEBS-g-MA based on the dispersed phase (PP). That is to say that 10 % interfacial modifier for a PP/PET 10/90 blend represents 1 % of the total weight of the blend.

Table 5.1: Average Molecular Weight and Maleic anhydride content for the different polymers used.

Polymer	%MA	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n	Number of AM sites	AM spacing (monomers)
PET		-	36300			
PP		90000	391000	4.3		
SEBS		50000	51500	1.03		
SEBS	0				0	0
NG						
G0.5	0.5				2.5	250
G1	1				5	125
G2	2				10	62.5
G4	4				15	31.2

In order to estimate the shear in the brabender mixer, two polymers were used: a high density polyethylene: PE 16A from Dow chemical and a polycarbonate: Merlon M-39 from Mobay corporation. The polyethylene has been studied in detail in our laboratory and its rheological behavior is well known. The particular polycarbonate used is known to have a Newtonian behavior in the range of shear present in the brabender mixer.

5.3.2 Blend Preparation

Prior to each mixing experiment, the polymer resins were dried for 12 h under vacuum at 100°C to minimize hydrolytic degradation of the polyester during processing. The polypropylene was stabilized with 0.2% antioxidant. The blends were prepared in two steps

in a Brabender Plasticorder chamber of about 20mL volume. The brabender mixer is predominantly a shear mixing device. In the first step, SEBS-g-MA was added to the dispersed phase. The polymers were then blended under nitrogen for 6 minutes with a roller blade speed of 100 rpm at a temperature of 200°C. The second step consisted of adding the PP (containing SEBS) to the PET. This blending was performed for 6 minutes under nitrogen at a roller blade speed of 100 rpm at 280°C. In order to estimate the shear in the brabender mixer, the Metzner and Otto method was used[38]. That method is based on the comparison of the power needed to mix Newtonian (PC) and non-Newtonian (PE) fluids under the same experimental conditions. Knowing the rheological behavior of the non-Newtonian fluid and the relationship between the rotor speed and the power consumed via the measurement of the torque, a direct relationship is found between the rotor speed and the shear in the mixing device. In the present study, a value of $0.53\text{s}^{-1}\text{RPM}^{-1}$ was found. This value is necessary in order to calculate the c_1 parameter from the Lee and Park model.

5.3.3 Microscopic Observation and Image Analysis

Prior to observation, samples were microtomed at room temperature with a Leica JUNG RM 2065 microtome equipped with a glass knife. The samples were then etched by immersion in trichlorobenzene at 140°C for 4 hours to remove the minor phase (PP). Finally the samples were covered by a gold palladium alloy. A scanning electron microscope (JEOL model 820) was used to examine the size and shape of the dispersed phase. The semi-automatic image analyzer used to measure the diameters of the dispersed phase was developed in-house. The operation of this instrument has been described elsewhere[39]. Six SEM photomicrographs were analyzed for each sample to calculate the number average diameter d_n , the volume average diameter, d_v , and the polydispersity P_d . On average, 200-300 diameters were used to obtain the final values. A correction factor[40] was applied to the diameters determined from SEM micrographs of microtomed surfaces.

5.3.4 Rheological Measurement.

Knowledge of the zero-shear viscosity of the fiber and the matrix is critical for a correct determination of the interfacial tension by the breaking thread method. The zero-shear viscosities of the polymers used in this study were obtained by measuring the viscosity at different shear rates and by extrapolating the Newtonian plateau value with a Carreau model[41]. Disks of polymers were pressed from pre-blended resins between two metal plates in a mold at 200°C for the PP and 280°C for the PET. Rheological characterization of the raw materials were carried out using a constant stress rheometer (CSM) in the dynamic mode at 280°C under dry nitrogen atmosphere and in the frequency range of 0.01-40 Hz. A parallel plate configuration was used with a gap of about 1.2 mm and a plateau diameter of 2.5 cm. . Strain sweeps were performed to define the region of linear viscoelasticity. Time sweeps were also performed to study the stability of the raw materials. Creep tests were carried out in order to determine the rheological properties near the newtonien plateau. At low shear rates, the $\tan \delta$ was sufficiently near 90° to consider the polymers as Newtonian non-viscoelastic fluids. The zero shear viscosities of the different polymers obtained by the Carreau model and the viscosity of the matrix at the shear applied in the blender are given in Table 5.2. The rheological curves for both homopolymers and for the 10/90 SEBS (G2)/PP are shown in Figure 5.1.

Table 5.2: Viscosities of the polymers used

Polymer	$\eta (\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1})$	$\eta (\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1})$
	(Pa s)	(Pa s)
PET	110	105
PP	1900	
PP/SEBS (90/10)	2400	

5.3.5 Breaking Thread

Several techniques are now being used to determine interfacial tension, among them the spinning drop, pendant drop, and the breaking thread method. The former methods are equilibrium techniques and thus are time consuming and require density measurements of the polymers in the melt state which is not always easy to measure with accuracy[42, 43]. In the present study, the breaking thread method was used to measure the interfacial tension between PET and PP at 280°C.

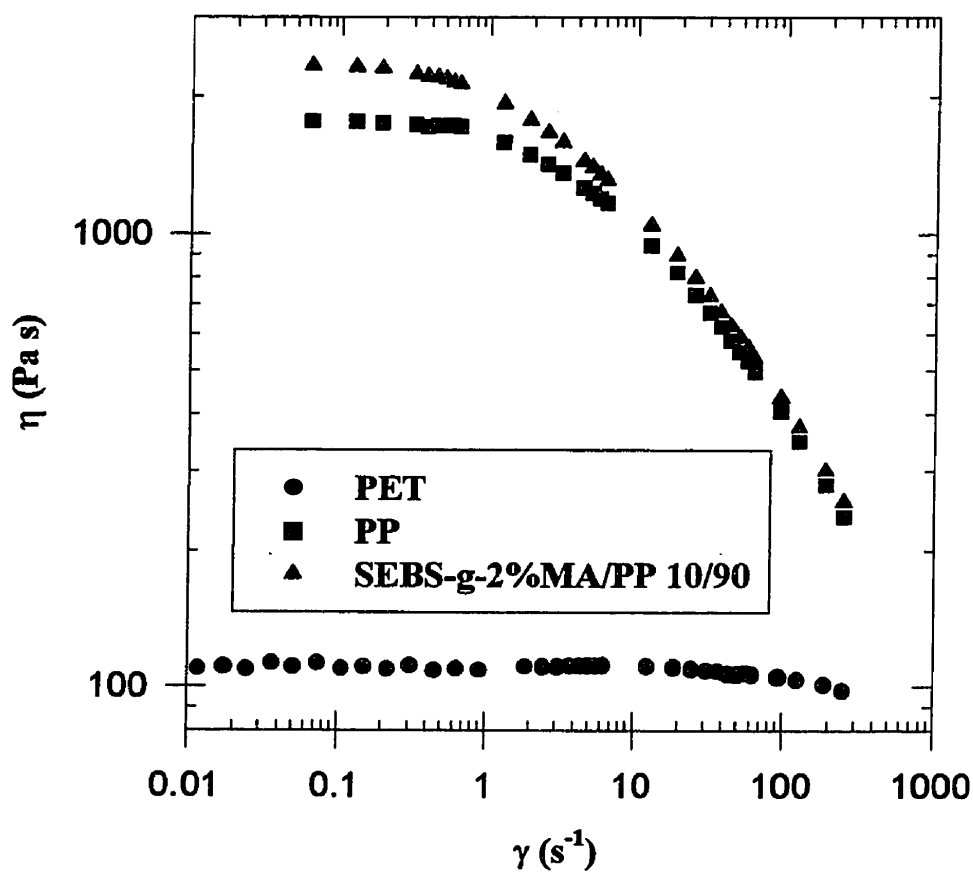


Figure 5.1: Rheological curves at 280°C for the pure PP, the pure PET and the 10/90 SEBS G2/PP blend.

That technique requires only the zero-shear viscosity of the materials. The theory concerning the breaking thread method has been described previously[23]. Films of PP or of SEBS/PP 10/90 were pressed from pre-blended resins between two metal plates on a Carver laboratory press at 200°C. A concentration of SEBS/PP 10/90 was chosen to ensure interfacial saturation of the thread. The PET fibers were obtained by drawing pre-mixed PET pellets on a hot plate as described previously[23]. The fiber diameters ranged from 10 to 80 μm . To make the sandwich, the polymer thread (15mm length) was inserted between two films of PP (10 mm X 10 mm). This sandwich was then inserted between a cover slip and a glass slide. The observation of the samples was carried out on a Nikon microscope in transmission. In order to carry out these experiments at high temperature, the microscope was equipped with a Mettler FP-2 hot stage controlled by the Mettler FP-90 Central Processor. When the samples are at the desired temperature, care is taken to not exert pressure so as to avoid undesired deformation of the thread. To make measurements, digitalized images from the microscope were captured with a computer equipped by a Coreco Oculus image analysis system driven by Visilog 4.1.3 image analysis software. This software is able to record the time of the experiment while grabbing images. Usually two or three distortions were monitored per thread. Between five and ten threads were monitored for each composition. The typical error in the interfacial tension observed was $\pm 5\%$. Figure 5.2 illustrates the distortion amplitude versus time in a PET thread embedded in a matrix of SEBS (G2)/PP.

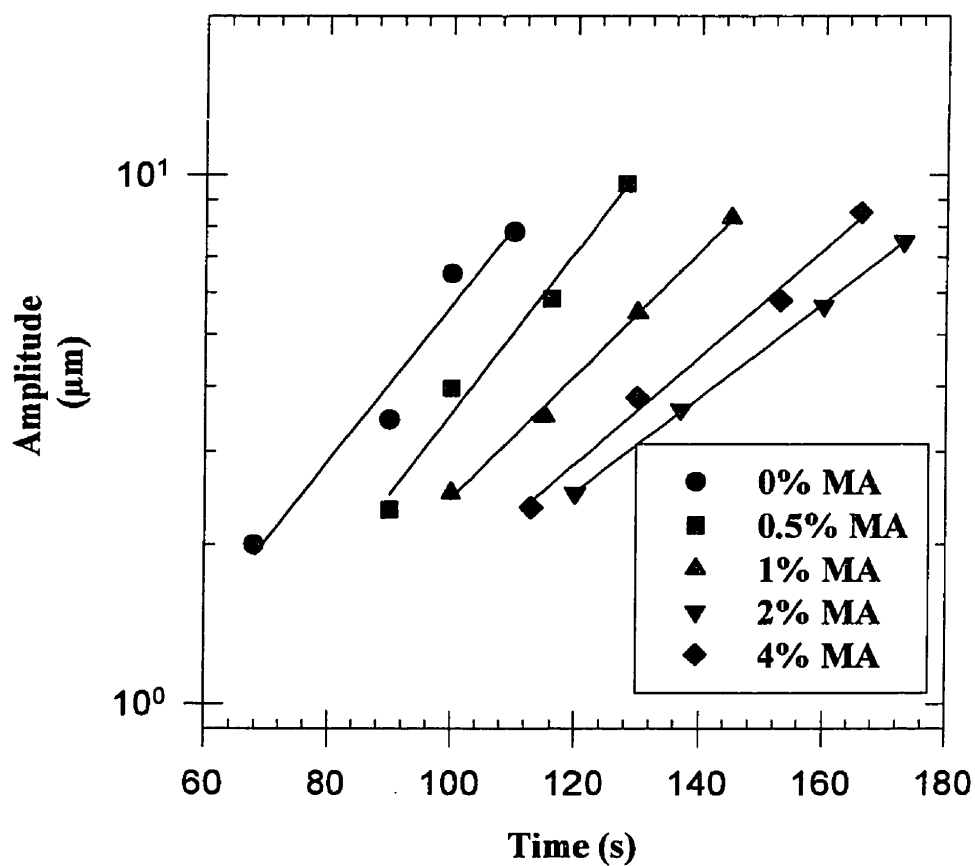


Figure 5.2: Distortion amplitudes versus time for PET threads embedded in a matrix of SEBS-g-MA/PP. Experiments on threads having a radius between 40 and 45 μm are shown.

5.4 Results and discussion

5.4.1 Effect of Maleic Anhydride Grafting Level on Emulsification and Interfacial Tension.

The effect of the different modifiers on the morphology of the PP/PET 10/90 blend is illustrated in Figure 5.3 for the NG and G0.5 copolymers, and in Figure 5.4 for the G1, G2 and G4 copolymers. Figure 5.5 demonstrates typical SEM photomicrographs for the 10/90 PP/PET blend compatibilized by the various copolymers. Figure 5.3 shows that the addition of the NG or G0.5 copolymers to the PP/PET blend does not have any significant influence on the dispersed phase size. In Figure 5.4, however, it can be seen that when the G1, G2 or G4 copolymers are added, the dispersed phase size decreases as a function of the % copolymer with a dependence typical of the "emulsification curve" described previously by Favis et al.[24, 4-47]. The addition of the interfacial modifiers causes a decrease in the dispersed phase size up to a critical concentration(C_{crit}). Above C_{crit} , which represents the saturation of the interface by the modifier, the particle size attains a steady state value. The volume average diameter at interfacial saturation as well as the critical concentration are given in Table 5.3 for each copolymer. From this Table and Figure 5.4, it can be seen that an optimum emulsification efficacy is achieved at a level of 2% MA grafted on the SEBS (G2 copolymer).

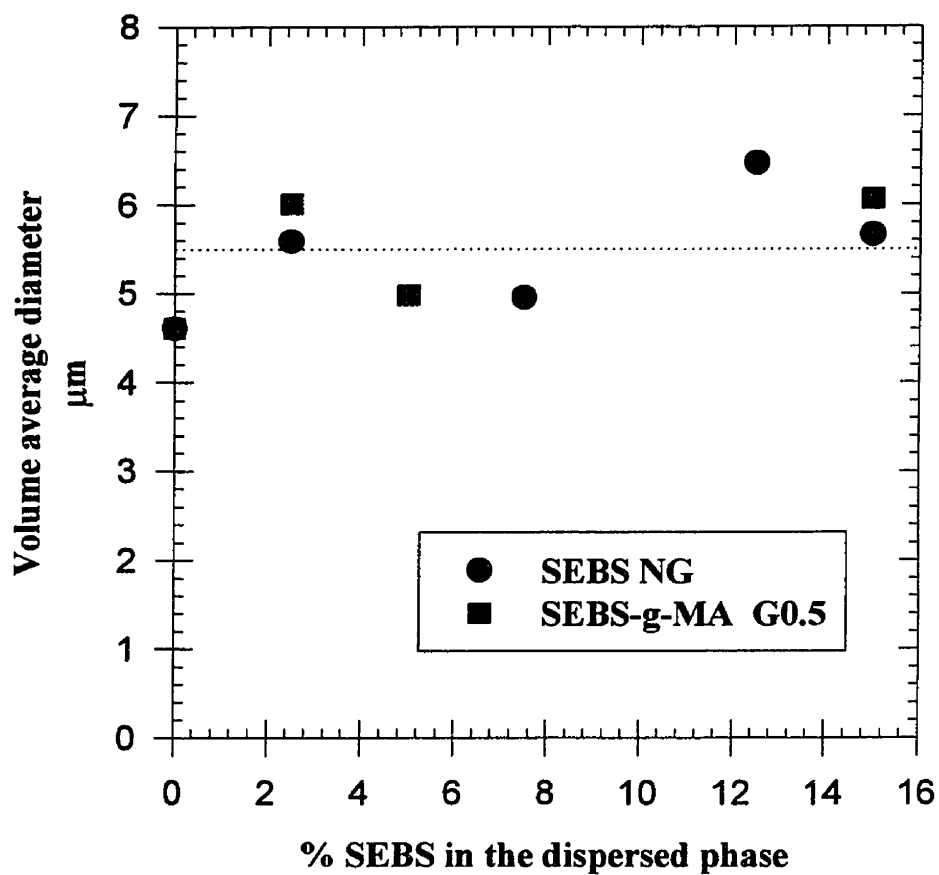


Figure 5.3: Dependence of the dispersed phase size for 10/90 PP/PET as a function of the % copolymer in the dispersed phase for the SEBS NG and SEBS-g-MA G0.5 copolymers.

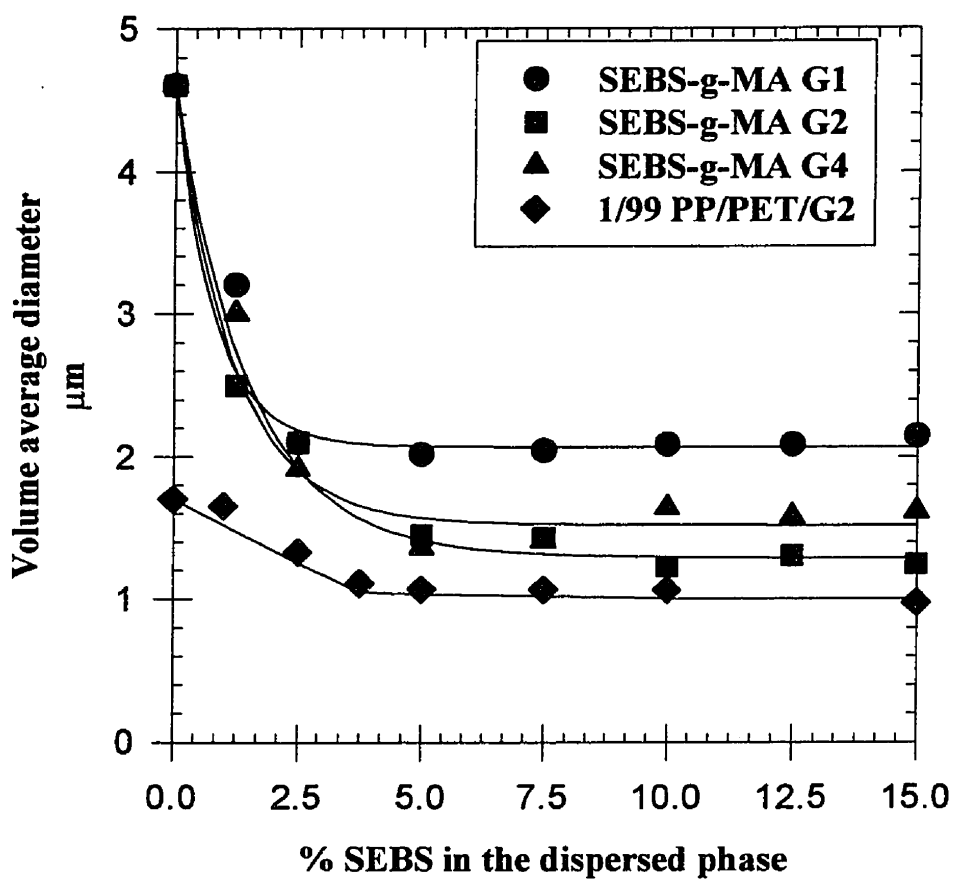
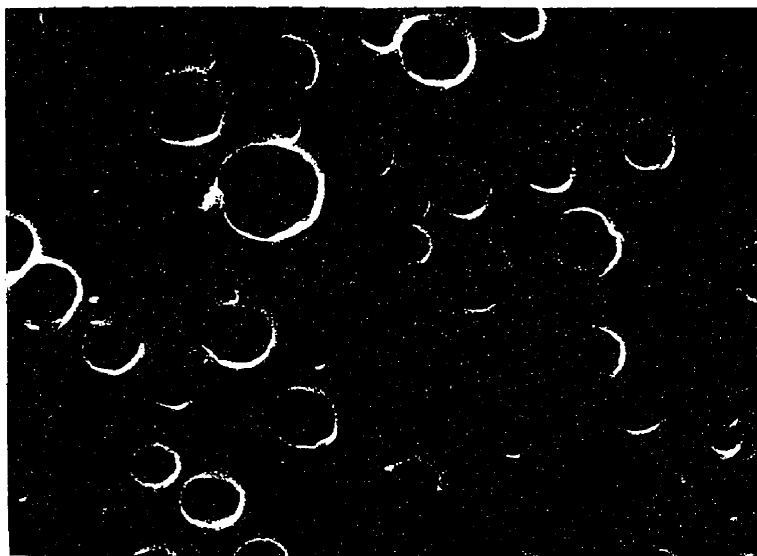


Figure 5.4: Dependence of the dispersed phase size for 10/90 PP/PET as a function of the % copolymer in the dispersed phase for the SEBS-g-MA 1% , 2% and 4% copolymers. Also shown is the 1/99 PP/PET blend compatibilized by SEBS-g MA 2%. The plateau value of that latter blend demonstrates the baseline for full coalescence suppression and full interfacial tension reduction for this system.

a)



b)

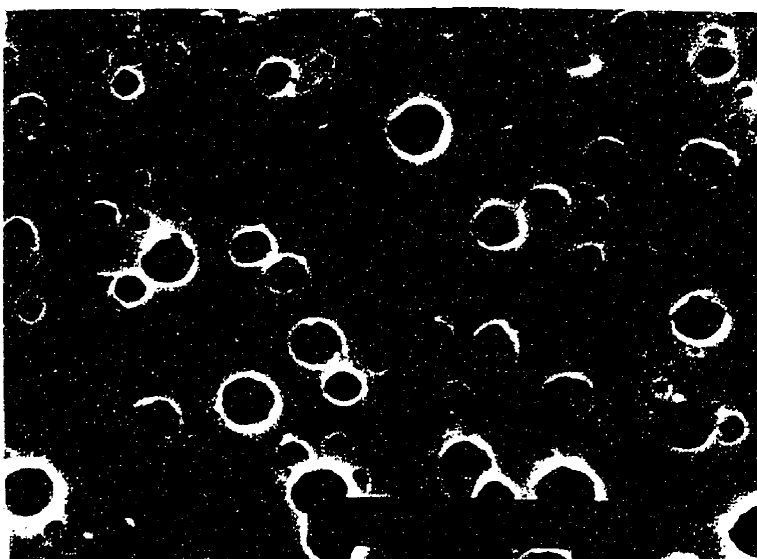


Figure 5.5: SEM micrographs of 10/90 PP/PET compatibilized with 10% copolymer in the dispersed phase for copolymers of different grafting levels (Magnification: 3500X). a) SEBS-g-1%MA b)SEBS-g-2%MA



Figure 5.5.c: SEM micrographs of 10/90 PP/PET compatibilized with 10% copolymer in the dispersed phase for copolymers of different grafting levels (Magnification: 3500X).SEBS-g-4%MA.

Table 5.3: Morphological characteristics for PP/PET 10/90 compatibilised by SEBS-g-MA

Compatibilizer used	initial d_v	d_v at saturation	Crit. conc.
Non compatibilised	4.6		
NG		5.7	Not observed
G0.5		5.7	Not observed
G1		2.1	2.5%
G2		1.3	5%
G4		1.5	5%

Breaking-thread interfacial tension measurements were also carried out on the compatibilized blends. For each blend, measurements were made on about 10 distortions and only the distortions having a wavelength number of $\chi_m \pm 10\%$ were kept. The interfacial tensions for the blends containing various levels of %MA grafted copolymer are given in Table 5.4. In order to ensure saturation of the interface[23], 10% of the interfacial modifier was added to the PP phase. It can be seen that the interfacial tension study yields very similar results to the morphology analysis. Firstly, neither the SEBS or 0.5 MA-g-SEBS result in any reduction of the interfacial tension. The blend containing the G1 copolymer displays a drop in interfacial tension. This drop is even more pronounced for the system containing the G2 copolymer. The blend containing G4 copolymer has a slightly higher interfacial tension than the one with G2, but the difference between the two is marginal. Both the morphology and interfacial tension study confirm the optimal performance of the G2 copolymer in emulsifying PP/PET blends.

Table 5.4: Interfacial tension between PP/copolymer (matrix) and PET (thread) as a function of the copolymer used

Copolymer used	Interfacial tension (mN/m)
none	12.1
NG	11.9
G0.5	12.2
G1	9.0
G2	7.1
G4	7.5

From the above results, it is clear that SEBS alone does not have any significant emulsification capability in the PP/PET blend system. The results of this work appear to resolve the issue concerning the role of styrene in SEBS. The presence of styrene neither encourages nor impedes the emulsification of the blend as demonstrated by a virtually constant morphology and interfacial tension as compared to the binary PP/PET blend. This appears to contradict the results of Barlow and Paul[2] who measured the adhesion between HDPE, PET and SEBS by a type of peel test. They report that the PET/SEBS adhesion increases by a factor 2 compared with the PET/HDPE adhesion. That was justified by the fact that both PET and SEBS possess a benzene ring in their structure.

As mentioned in the introduction, the reaction takes place between the maleic anhydride of the SEBS and the hydroxyl end groups of the PET. This reaction is fast but is also reversible. The higher the temperature the faster the rate of reaction, but the lower the rate of conversion. This may explain why a small quantity of 0.5%MA does not display any compatibilization potential. A low concentration of MA will even further decrease the rate of conversion of this reaction. In a reactive blending system of this type, the situation is further complicated by the fact that the copolymer modifier must migrate to the interface, react and interdiffuse sufficiently into the respective homopolymer phases. This makes it even more difficult for the 0.5%MA copolymer to emulsify the system. The increase in the emulsification capability of MA-g-SEBS from 1% to 2% is not at all surprising since increasing the concentration of MA results in more reactive sites and also shifts the equilibrium towards the products. It is interesting to note that an optimal value of %MA-g-SEBS is achieved at about 2%. It is likely that once the number of grafted PET chains reach a certain level, steric effects begin to play a role. Once this threshold value of PET chains has been grafted onto the EB block of the SEBS, further grafts would result in some difficulty for the EB to penetrate into the PP phase. Tanrattanakul et al.[17,18] observed in their work that increasing the %MA-g-SEBS resulted in a more effective reaction with PET

even at levels of 4% MA. Nevertheless in that case, it was the binary MA-g-SEBS/PET system which was studied. The complications mentioned above do not come into play in that case since in their study the SEBS is not an interfacial modifier but rather the dispersed phase.

5.4.2 Relative role of interfacial tension and coalescence

In a previous article[23], the relative role of the coalescence and interfacial tension in reducing the particle size was studied by comparing the decrease of the dispersed phase size with the addition of an SEBS-g-MA 2% (G2) for both 10/90 PP/PET and a 1/99 PP/PET blend. The blends were prepared in an internal mixer, essentially a shear mixing device. In the case of the 1/99 PP/PET blend, the dispersed phase is sufficiently dilute so that coalescence effects can be considered to be negligible and hence the decrease in particle size of that blend should be entirely controlled by the interfacial tension reduction. Coupled with this analysis was the direct measurement of the interfacial tension reduction in the presence of the interfacial modifier.

In that study by comparing the morphology and the interfacial tension data of systems with saturated interfaces, it was demonstrated that both coalescence suppression and interfacial tension reduction were about equally responsible for the overall reduction in dispersed particle size of the 10/90 PP/PET blend with interfacial modifier. Furthermore, in the absence of coalescence, a direct relationship was found between the dispersed phase size and interfacial tension. This constitutes a confirmation of Taylor theory. This dependence has recently been confirmed for a different system(LLDPE/PVC) in a similar mixing device[27]. Of course this indicates that in a 20/80 PP/PET blend, the particle size

reduction would tend to be more coalescence dominated whereas in a 5/95 PP/PET blend, particle size reduction would be dominated by the reduction in interfacial tension with added interfacial modifier.

A number of features can be resolved from Figure 5.4. Firstly, the plateau diameter value for the 1% G2 system (Figure 5.4) can be taken as the baseline diameter representing the case of full coalescence suppression and full interfacial tension reduction for this compatibilized blend. Secondly, the reduction in the particle size of the compatibilized 1% dispersed phase system is due exclusively to the interfacial tension since coalescence can be considered to be negligible in that system. If it is assumed that the direct dependence of interfacial tension to particle diameter holds for concentrated systems then it should be possible to factor out the reduction in particle diameter due to coalescence suppression.

The above analysis was carried out on the G1, G2 and G4 copolymers and the relative contribution of coalescence and interfacial tension to particle size reduction is presented in Table 5.5. Figure 5.6 illustrates the % reduction in the overall dispersed phase size(beyond C_{crit}), as compared to the binary blend, as well as the reduction in interfacial tension for the G1, G2 and G4 copolymers. From Figure 5.6 and Table 5.5 it is interesting to note that despite the fact that the G1 copolymer has not emulsified the system as effectively as the G2 copolymer, the main difference between the two plateau diameters results primarily from different levels of interfacial tension reduction.

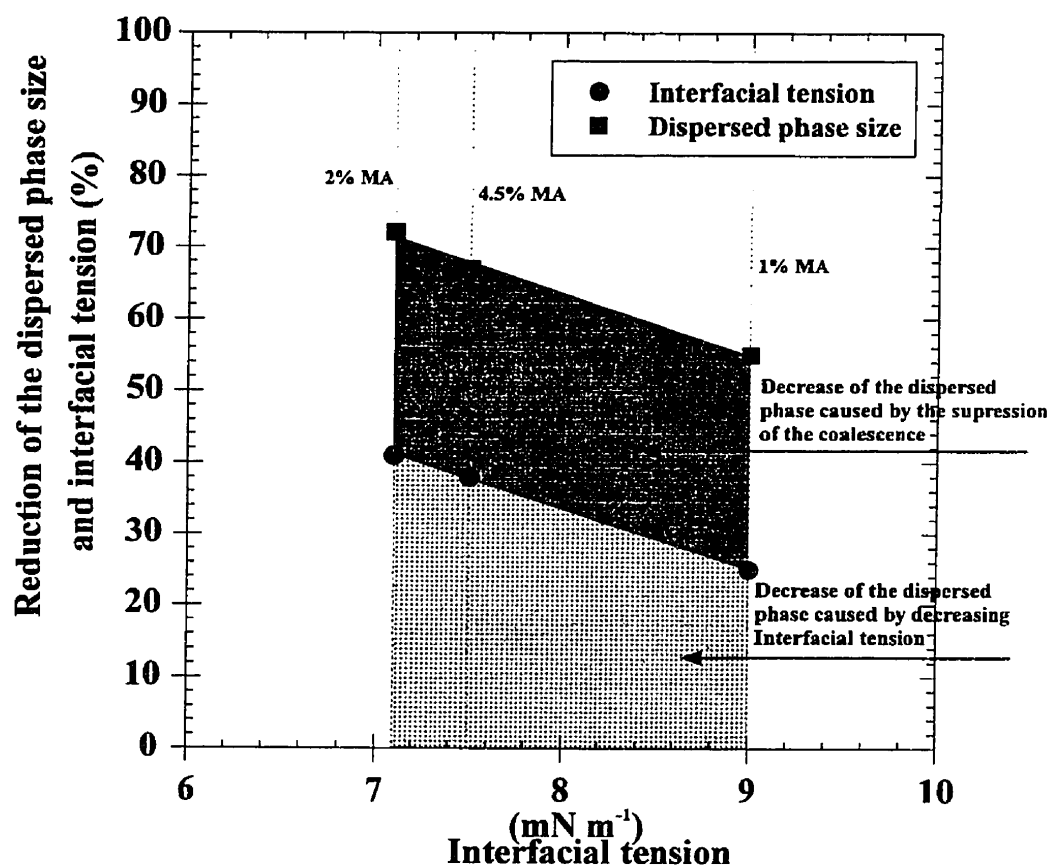


Figure 5.6: Per-cent reduction in the particle size and interfacial tension of 10/90 PP/PET for various levels of % MA grafting. The portion related to coalescence suppression and interfacial tension reduction are shown.

Table 5.5: Relative reduction of the interfacial tension, dispersed phase size and coalescence at saturation of the PET/PP 90/10 blends with different copolymers

copolymer	Reduction of d_v %	Reduction of σ %	reduction of the d_v due to coalescence suppression %	Residual coalescence
G1	55	25	30	1.6
G2	72	41	31	1.3
G4	67	38	29	1.4

However, as observed in Figure 5.4 and reported previously[23], a comparison of the steady state dispersed phase size value of the 1/99 PP/PET blend compatibilized by G2 with its 10/90 PP/PET blend counterpart demonstrates that full coalescence suppression is not achieved in this system. The 10/90 PP/PET blend possesses a level of residual coalescence even after saturation of the interface with the modifier and its steady state value is about 1.3 times greater than the 1/99 G2 case. This latter blend once again represents a system where coalescence effects can be considered to be negligible. The residual coalescence factor estimated for the G1 system is 1.6 times greater than the 1/99 G2 system. This was calculated by factoring out the plateau particle size difference with the 1%G2 system which was due to interfacial tension differences (assuming a direct dependence between the two) and considering the rest as a residual coalescence effect.

These results highlight two very important points. Firstly, full coalescence suppression is not achieved even for the G2 system despite the strong emulsification effects demonstrated in Figure 5.4. A clear residual coalescence effect is demonstrated even beyond the point of interfacial saturation. Secondly, if the G1 copolymer is taken as a state of partial

emulsification as compared to the G2 copolymer, then the difference in residual coalescence after interfacial saturation suggests that the level of coalescence suppression that is achieved for a given system, is not obtained at low levels of emulsification as has been suggested recently[33].

This second phenomenon was examined more closely and a detailed study of the emulsification process below the C_{crit} for interfacial saturation was undertaken. The results are shown in Figure 5.7. In order to present the data in a more rigorous form all diameters are divided by the initial uncompatibilized diameter of the given blend. This results in a reduced dimensionless diameter. As well, in order to compare the reduced diameter for the 1%G2 and the 10%G2 system at the same state of interfacial coverage, the data are plotted as a function of the areal density of copolymer at the interface (#chains/nm²). It should be pointed out that these areal density values actually represent the upper limit since they are calculated assuming that all the interfacial modifier is at the interface which is highly unlikely for this type of blend. Once again by comparing the 1/99 and 10/90 PP/PET, the relative particle size reduction due to coalescence suppression can be factored out. Because the particle size reduction for the 1/99 system is only due to the interfacial tension reduction, and that for the 10/90 blend is due to both interfacial reduction and coalescence suppression, the differences between both curves (shown as a dashed line in Figure 5.7b) can be considered as the contribution of coalescence suppression to particle size reduction for the 10/90 blend. The results in Fig. 5.7b show clearly that the level of coalescence suppression achieved for the G2 copolymer system is achieved gradually as a function of interfacial modifier concentration and plateaus out at the region of interfacial saturation.

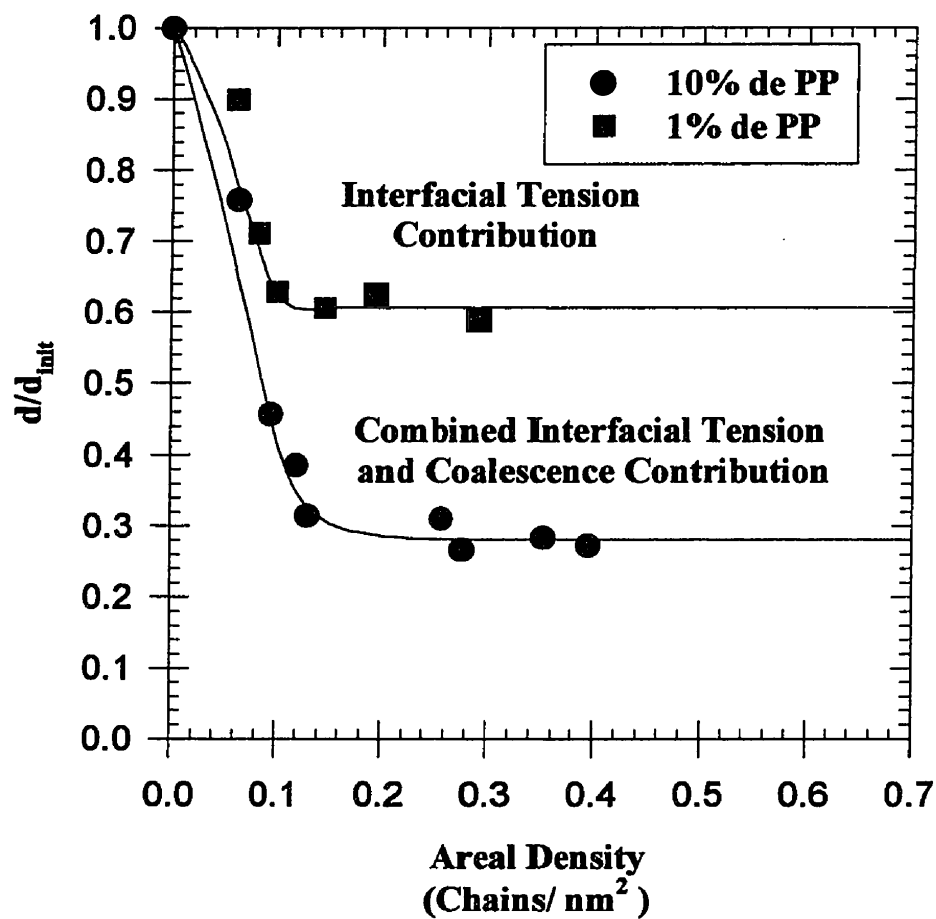


Figure 5.7.a: Reduced diameter as a function of areal density of the G2 copolymer at the interface for the 1/99 PP/PET and 10/90 PP/PET blends. The former illustrates the reduction due to interfacial tension while the latter represents the combined influence of interfacial tension and coalescence suppression.

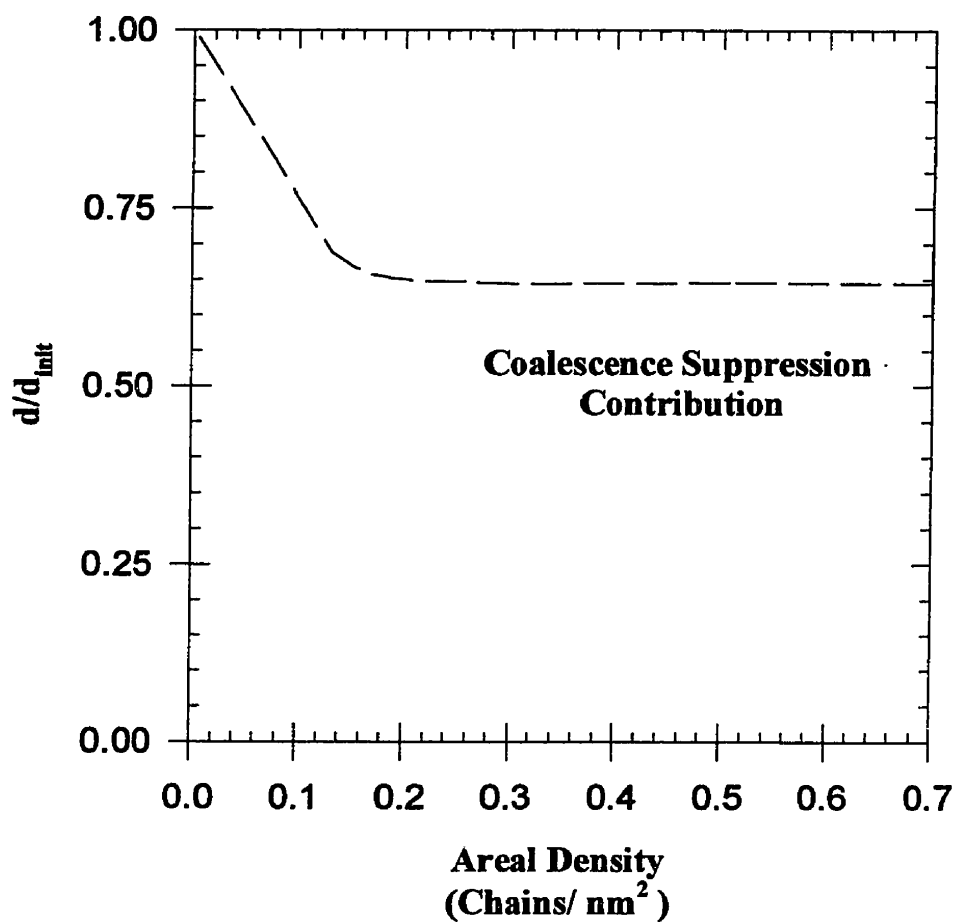


Figure 5.7.b: Illustration of the contribution of coalescence suppression to the reduced diameter for the 10/90 PP/PET blend obtained from the difference of the two curves shown in 7a.

These results differ from recent work[33] carried out on PS/PMMA blends using diblock copolymers. In that study it was reported that in a dynamic mixing environment full coalescence suppression was achieved at very low per-cent coverage of the interface with interfacial modifier. The main reason for this discrepancy with the present study is likely related to the fact that the PS/PMMA system represents one of the binary blend systems of lowest interfacial tension. Values of 1.9 mN/m at 171°C have been reported for this blend in the literature[48]. Since lowering surface free energy is the main driving force of coalescence, it may be possible that such systems of already low surface free energy require less coverage to suppress coalescence phenomena.

5.4.3 Comparison to the Lee and Park Model

The data on interfacial tension and dispersed phase sizes were used to determine the c_1 parameter of the Lee and Park model in order to confirm the validity of that theory for the PP/PET/SEBS-g-MA system at the shear rates used in this study. That model is particularly applicable to the dynamic mixing environment since it takes into account both coalescence and breakup for viscoelastic systems. Knowing the volume fraction of each polymer, the viscosity ratio, the interfacial tension between the two phases, the shear in the mixing device and the viscosity of the matrix at this shear, the estimation of the c_1 parameter from the morphological data is performed by numerical resolution of differential equations[49,50]. Assuming an initial interfacial area Q corresponding to the non-compatibilized blend with a diameter, d_v , of 4.6 μm (same results were obtained with an initial diameter of 100 μm) and assuming that the dispersed phase is present as spherical droplets ($Q=6\phi/d_v$) a stress growth followed by a relaxation was applied. An equilibrium in the interfacial area was rapidly attained and the final shape of the dispersed phase was found to be a sphere. The c_1 parameter is adjusted in order to obtain the equilibrium interfacial area equal to the experimental interfacial area. The evolution with time of the normalized interfacial area

predicted for the Lee and Park model for the PP/PET (10/90) compatibilized with 10% SEBS-g-MA(2%) blend in stress growth and relaxation is presented in Figure 5.8. The c_1 parameters obtained for the different blends are given in Table 5.6.

Table 5.6: C_1 parameter of the Lee and Park model for different blends.

PP in the blend %	Copo in the PP %	Copo used	$c_1 \cdot 100$
1	10	G2	6.3
10	0	---	12.5
10	10	G1	9
10	10	G2	8
10	10	G4	8.6

When the c_1 parameters and the results obtained by the morphological and interfacial measurement are compared, different observations are possible. Firstly, the difference between the c_1 of the noncompatibilized PP/PET (10/90) blend and the c_1 of the dilute blend PP/PET 1/99 indicates the sensitivity of this parameter to coalescence reduction. At 10% PP, the value of c_1 is 0.12. When the coalescence is reduced by compatibilizing and diluting the blend, the c_1 factor decreases to a value of 0.063. This latter value corresponds physically to the plateau value of the 1% PP/99%PET compatibilized blend (Figure 5.4). It represents the baseline for full coalescence suppression and full interfacial tension reduction for this system.

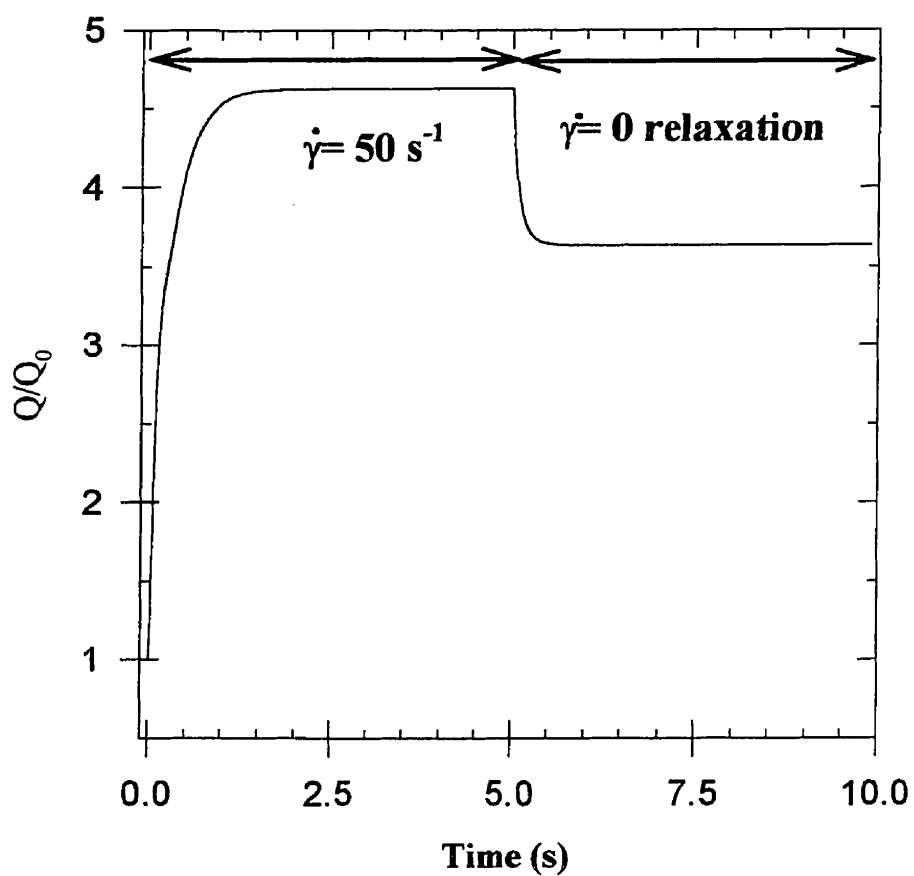


Figure 5.8 : Evolution with time of the normalized interfacial area predicted for the Lee and Park model for the 10/90 PP/PET compatibilized by 10% SEBS-g-MA 2% in the stress growth and relaxation experiment.

It is interesting to note that the residual coalescence tendencies as shown in Table 5.5 appear to be reasonably described by the c_1 parameter. Firstly, the Lee and Park model predicts a residual coalescence effect for the blend compatibilized by the G2 copolymer, the c_1 parameter for the compatibilized G2 system is 0.08. As well, the further increase in residual coalescence for the blend compatibilized by the G1 copolymer is reflected by a further increase in the c_1 parameter to 0.09. However, the c_1 parameter does not tend to zero even when fitted for an experimental system exhibiting no coalescence.

5.5 Conclusions

In this study blends of PP/PET at various levels of compatibilization have been studied in order to evaluate how the relative role of coalescence suppression and interfacial tension reduction influence the particle size at various stages in the emulsification process. This was performed by varying the level of maleic anhydride grafted to an SEBS triblock copolymer compatibilizing a PP/PET blend, and also by carrying out a detailed study of the emulsification process below the critical concentration of modifier required for saturation of the interface by the modifier. Both the morphology and interfacial tension study showed that optimum emulsification was achieved at the 2% maleic anhydride level with about 90% percent of total possible coalescence suppression achieved. Particle size reduction is shown to be about equally due to interfacial tension and coalescence effects. Analysis of the interfacial tension and morphology data for the blend compatibilized by SEBS copolymer containing 1%MA demonstrates that it possesses a higher level of residual coalescence than the 2% system. If the level of compatibilization achieved by the former system is taken as a state of partial emulsification then this indicates that the level of coalescence suppression that is achieved for a given system is not obtained at low levels of emulsification. A detailed study of the 2%MA system below interfacial saturation was carried out to confirm

this point. After separating out the contribution of reduced interfacial tension on particle size, it is shown that coalescence suppression for this system increases gradually with areal density of modifier at the interface right up to the region of interfacial saturation. These results highlight two important points: firstly, despite the very strong emulsification effect of the G2 modifier for this system, full coalescence suppression is not realized and secondly, the level of coalescence that is achieved is obtained progressively, as a function of interfacial modifier concentration, up to interfacial saturation. Finally, the various levels of coalescence suppression, obtained for the modifiers at different levels of %MA, were used to test the validity of coalescence predictions of the Lee and Park model. A reasonable agreement was found between our data and the c_1 parameter describing coalescence in that model.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was made possible by financial support from the Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M), St. Paul, Minnesota and through a scholarship to J.-C. Lepers by the "Fond pour la formation de chercheurs et l'aide à la recherche" (FCAR). The authors acknowledge Laurence Scodellaro for her contribution to aspects of the blend preparation and characterization.

5.6 REFERENCES AND NOTES

1. V. Bordereau, Z. H. Shi, L. A. Utracki, P. Sammut, and M. Carrega, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1846 (1992).
2. J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 525 (1984).
3. I. M. Chen, and C. M. Shiah, *47th ANTEC, SPE*, 1802 (1989).
4. I. M. Chen, and C. M. Shiah, *Plastics Engineering*, **33**, octobre (1989).

- 5 P. Bataille, S. Boissé, and H.P. Schreiber, *Poly. Eng. Sci.*, **27**, 622 (1987).
- 6 M. W. Young, M. Xanthos, and J. A. Biesenberger, *47th ANTEC, SPE*, 1835 (1989).
- 7 M. W. Young, M. Xanthos, and J. A. Biesenberger, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 355 (1990).
- 8 T. L. Carté, and A. Moet, *J. of App. Polym. Sci.*, **48**, 611(1993).
- 9 N. K. Kalfoglou, D. S. Skafidas, J. K. Kallitsis, J.-C. Lambert, and L. Van der Stappen, *Polymer*, **36**, 4453 (1995)
- 10 J.-C. Lepers, B. D. Favis, and S. L. Kent, *55th ANTEC, SPE*, 1788 (1997).
- 11 J.-C. Lepers, B. D. Favis, and S. L. Kent, submitted to *Polymer*.
- 12 N. Otsuka, Y. Yang, Y. Yang, H Saito, T. Inoue, and Y Takemura, *Polymer*, **39**,1533 (1998).
- 13 J. C. Decroix, J. M. Bouvier, R. Roussel, A. Nicco, and C. M. Bruneau, *J. Polym. Sci: Polym. Sym.*, **52**, 299 (1975).
- 14 B. Immirzi, P. Laurienzo, M. Malinconico, and E. Martuscelli, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **27**, 829 (1989).
- 15 A. Cecere, R. Greco, G. Ragosta, G. Scarinzi, and A. Taglialatela, *Polymer*, **31**,1239 (1990).
- 16 G. H. Hu, and J. T. Lindt, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **31**, 691 (1993).
- 17 V. Tanrattanakul, A. Hiltner, E. Baer, W. G. Perkins, P. L. Massey, and A. Moet, *Polymer*, **38**, 2192 (1997).
- 18 V. Tanrattanakul, A. Hiltner, E. Baer, W. G. Perkins, P. L. Massey, and A. Moet, *Polymer*, **38**, 4117 (1997).
- 19 R. Fayt, R. Jérôme, and Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **19**, 79 (1981).
- 20 R. Fayt, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **19**, 1269 (1981).

- 21 R. Fayt, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **20**, 2209 (1982).
- 22 J.-C. Lepers, and B. D. Favis, *53rd ANTEC, SPE*, 1835 (1995).
- 23 J.-C. Lepers, B. D. Favis, and R. J. Tabar, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **35**, 2271 (1997).
- 24 B. D. Favis, *Polymer*, **35**, 1552 (1994).
- 25 G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc., Ser.*, (London), *A* **138**, 41 (1932).
- 26 G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc., Ser.*, (London), *A* **146**, 501 (1934).
- 27 H. Liang, B. D. Favis, Y. S. Yu and A. Eisenberg, submitted to *Macromolecules*.
- 28 J.J. Elemendorp, and A.K. Van Der Vegt, *Polym. Eng Sci*, **26**, 1332 (1986).
- 29 M. Smoluwchowski, *Z. Physik. Chem.*, **92**, 129 (1917).
- 30 I. Fortelny, and J. Kovar, *Eur. Polym. J.*, **25**, 317 (1989).
- 31 A. K. Chesters, *Trans. I Chem.E.*, **69**, 259 (1991).
- 32 M. Minale, P. Moldenaers and J. Mewis, *Macromolecules*, **30**, 5470 (1997).
- 33 C. M. Macosko, P. Guégan, A. K. Khandpur, A. Nakayama, P. Marechal, and T. Inoue, *Macromolecules*, **29**, 5590 (1996).
- 34 H. M. Lee, and O. O. Park, *J. Rheol.*, **38**, 1405 (1994).
- 35 M. Doi, and T. Ohta, *J. Chem. Phys*, **95**, 1242 (1991).
- 36 M. Doi, in *Rheology of Textured Materials.*, edited by I. Garrido, *Complex Fluids, Lecture Notes in Physics* (Springer, New York, 1993), p 221.
- 37 G. K. Guenther, and D. G. Baird, *J. Rheol.*, **40**, 1 (1996).
- 38 A.B. Metzner, and R.E. Otto, *AIChE. Journal*, **3**, 3 (1957).
- 39 B.D. Favis, and J. M. Willis, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **28**, 2259 (1990).
- 40 S. A. Saltikov, *Proc 2nd Int. Cong. for Stereology*; Helias: New York, (1967).
- 41 P. J. Carreau, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 99 (1972).
- 42 N. R. Demarquette, and M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1823 (1994).

- 43 M. R. Kamal, R. Lai-Fook, and N. R. Demarquette, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1843 (1994).
- 44 M. Matos, B. D. Favis, and P. Lomellini, *Polymer*, **36**, 3899 (1995).
- 45 P. Cigana, B. D. Favis, and R. Jerome, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **34**, 1691 (1996).
- 46 J. M. Willis, B. D. Favis, and J. Lunt, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1073 (1990).
- 47 J. M. Willis, and B. D. Favis, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1416 (1988).
- 48 R. Israels, D. Jasnow, A. C. Balazs, L. Guo, G. Krausch, J. Sokolov, and M. Rafailovich, *J. Chem. Phys.*, **102**, 8149 (1995).
- 49 C. Lacroix, M. Aressy, and P. J. Carreau, *Rheol. Acta*, **36**, 416 (1997).
- 50 C. Lacroix, M. Grmela, and P. J. Carreau, *J. Rheol.*, **42**, 41 (1998).

CHAPITRE VI

ÉTUDE DE LA DIMINUTION DE LA TENSION INTERFACIALE ET DE LA SUPPRESSION DE LA COALESCENCE DANS DES MÉLANGES COPOLYMÈRE D'ÉTHYLÈNE PROPYLÈNE/ POLYSTYRÈNE COMPATIBILISÉS PAR DES COPOLYMÈRES DIBLOCS

Dans les chapitres 4 et 5 les rôles respectifs de la diminution de la tension interfaciale et de la coalescence sur l'évolution de la taille de la phase dispersée ainsi que la relation entre leur diminution respective et la saturation de l'interface ont été établis. Pour ce faire, la morphologie et la tension interfaciale ont été étudiés en détail dans le système PP/PET compatibilisé à l'aide d'un copolymère tribloc SEBS greffé par de l'anhydride maléïque. Ces mêmes relations vont maintenant être étudiés sur un mélange ayant un copolymère éthylène-propylène (EPR) comme phase dispersée et un polystyrène (PS) comme matrice. Ce mélange va être compatibilisé par des copolymères diblocs poly(styrène-butadiène hydrogéné) symétriques (53 % de PS:PD1) et asymétriques (30 % de PS: CAP 4741). Le comportement de la tension interfaciale lorsque le copolymère est ajouté sera comparé avec des théories thermodynamiques.

Cet article a été soumis au journal: " AICHe Journal".

Interfacial Tension Reduction and Coalescence Suppression in Ethylene-Propylene/Polystyrene Blends Modified By Diblock Copolymers

Jean-Christophe LEPERS and Basil D. FAVIS*

Centre de Recherche Appliquée sur les Polymères (CRASP), Department of Chemical Engineering, Ecole Polytechnique de Montréal, P.O.Box 6079 Stn "Centre ville", Montréal, Québec, CANADA H3C 3A7

ABSTRACT

This work examines the influence of well defined diblock copolymers on the interfacial tension and emulsification of an immiscible polymer blend. The system studied is a blend of 80% polystyrene and 20% ethylene propylene copolymer compatibilized by diblock copolymers of poly(styrene-hydrogenated butadiene). The diblocks differed in that one contained 53%styrene (symmetric diblock) and the other 30% styrene(asymetric diblock). The interfacial tension was performed using the breaking thread technique and the results were compared to both the Noolandi et al. and Leibler theoretical predictions. The morphology was tracked using an emulsification curve and through a comparison of this data with the interfacial tension results, it was possible to estimate the relative role of interfacial tension and coalescence reduction in particle size reduction phenomena.

Keywords: Polymer, blends, morphology, interfacial tension, coalescence, diblock copolymer

6.1 Introduction

For many years now, it has been widely known that suitably chosen block copolymers can play the role of compatibilizing agents in immiscible polymer blends[1-4]. An effective copolymer is able to decrease the interfacial tension, decrease the dispersed phase, provide a stabilization against coalescence and improve the adhesion between both phases. The influence of the architecture, chemical composition and molecular weight of the modifier are important considerations and their role in the emulsification process needs to be clarified[5,6].

In recent studies, Cigana et al.[5,6] studied the effect of the architecture, chemical composition and molecular weight of styrene (PS) - hydrogenated butadiene (EB) diblock copolymers on its emulsification capacity for a polystyrene (PS) /ethylene-propylene copolymer (EPR) blend. In another study Matos et al.[7] considered the influence of styrene-hydrogenated butadiene-styrene triblock copolymers on the same blend system. They used the emulsification curve[8] as a tool to compare the efficacy of the different copolymers. That approach, which has been used for classical emulsions[9] has been shown to be applicable to polymer blends[10,11] and essentially tracks the evolution of the dispersed phase size as a function of the copolymer concentration. This morphological approach to characterizing the interface displays a sharp decrease of the dispersed phase size up to a critical concentration in copolymer, followed by the obtention of a plateau. The plateau indicates the maximum possible saturation of the interface with modifier for that particular system under melt processing conditions. In the studies on diblock copolymers[5,6], it was shown that the more symmetrical the copolymer, the better the emulsification. It was also demonstrated that the nature of the junction between the blocks of copolymer; pure or tapered, does not influence the emulsification ability of the copolymer. The molecular weight of the diblock copolymers had an effect on emulsification

below the critical concentration for interfacial saturation, however all the data converged at the C_{crit} and an identical plateau diameter was obtained in all three cases. These results indicated a much more limited role of the molecular weight of the interfacial modifier on emulsification than what had been expected. In the study on triblock copolymers (SEBS), Matos et al.[7] clearly showed that the molecular weight of the triblock copolymer did not affect the critical concentration nor the equilibrium particle size. In that case even below the critical concentration for interfacial saturation, the triblock copolymers displayed similar emulsification behavior.

Numerous authors have studied the effect of the addition of a copolymer on the interfacial tension between two homopolymers. Elemans et al.[12] have shown that when 1% of a block copolymer polystyrene-*b*-polyethylene was added to a high density polyethylene/ polystyrene system, the interfacial tension was reduced by a factor 4.8. For the same blend, Mekhilef et al.[13] found that a block copolymer of Poly(styrene-hydrogenated butadiene), SEB, decreased the interfacial tension between polymers until a plateau value. Anastasiadis et al.[14] in a study on the interfacial tension between the PS and a polybutadiene (PB) found a similar decrease when a diblock copolymer P(S-*b*-B) was added to their blends. Finally, on studies on PS/poly(dimethylsiloxane) (PDMS) blend, Hu et al.[15] reported a decrease of the interfacial tension through the addition of a PS/PDMS diblock copolymer. A reactive copolymer also seems to be very effective at reducing the interfacial tension. Recently, Chapleau et al.[16] have shown that a polyethylene-co isobutyl acrylate-co methacrylic acid was able to decrease the interfacial tension between polyamide-6 and polypropylene. Similar behavior for an in-situ reactive blend was obtained by Lepers et al.[17,18] where a triblock copolymer of SEBS grafted with maleic anhydride was successfully used to decrease the interfacial tension in a PP/polyethylene terephthalate blend. Finally, using modifiers designed based on acid-base considerations, Liang et al. demonstrated[19,20] that the LLDPE/polyvinyl chloride interfacial tension was decreased

when a poly(isoprene-4-vinylpyridine) or a hydroxyl terminated polystyrene were used as interfacial modifiers.

In recent studies on polypropylene (PP)/polyethylene terephthalate (PET) , Lepers et al.[17,18] have studied the relative role of interfacial tension and coalescence suppression in reducing the dispersed phase size in PET/PP blends compatibilized by an SEBS grafted with maleic anhydride in an internal mixer. They established a direct relationship between the plateau dispersed phase size at low concentration of dispersed phase (1 % PP) and the plateau interfacial tension. Based on that observation they were able to estimate the relative role of interfacial tension and coalescence suppression in reducing particle size for concentrated blends of 10% dispersed phase.

In the present work, the interfacial tension between PS and EPR will be measured in the presence of a symmetric and asymmetric diblock copolymer by the breaking thread technique. The effect of the symmetric copolymer on the interfacial tension will be compared with Noolandi[21,22] et al. and Leibler[23] theories. Through a comparison with their emulsification curves the relative role of interfacial tension reduction and coalescence suppression on particle size reduction is also studied.

6.2 Materials and methods

6.2.1 Materials

The polymers used as matrix and dispersed phase in the present study are a polystyrene (PS) and an ethylene propylene copolymer (EPR). The PS used was a styron 667 supplied by Dow chemical. That styrene was preferred for the interfacial tension measurement to the PS styron D685 used by Cigana et al.[5] because it possesses a lower viscosity but approximately the same molecular weight. The EPR, a random copolymer of ethylene and

propylene containing 54 % ethylene was supplied by EXXON (Vistalon V-504). That EPR was chosen with a molecular weight low enough so that a Newtonian plateau was exhibited at low shear. Both copolymers used as interfacial modifiers are pure diblocks of styrene and hydrogenated butadiene. The symmetrical copolymer used (PD1) was synthesized at the "Center for Education and Research on Macromolecules" (CERM) at the University of Liège Belgium. Details concerning its synthesis have been given previously[5]. That copolymer contains 53 % styrene. The asymmetrical copolymer (Cap4741) was obtained from Shell and contains 30 % styrene. Some properties of these materials are shown in Table 6.1.

Table 6.1: Properties of the polymer used

Materials	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Polymerisation degree	
PS	100,000	215,000	2067	
EPR	69,000	173,000	5230	
PD 1	63,000	64,900	S=330	EB=544
CAP 4741	67,000			

6.2.2 Blend preparation

For each interfacial modifier, a series of blends was produced by varying the concentration from 0 % to 10 % interfacial modifier (wt %). Blends of EPR and modifier were carried out in a Brabender internal mixer for 8 min at 50 RPM and at a temperature of 200°C under nitrogen. The brabender mixer is predominantly a shear mixing device. A small amount (0.2 wt%) Irganox B-225 from Ciba-Geigy was added to the mixture to reduce the thermal oxidation of the polyolefins.

6.2.3 Rheological measurement.

The polymers were pressed at 200°C in order to obtain the disks used for the rheological measurement. Rheological characterization of the polymers used was carried out using a Bohlin constant stress rheometer (CSM) in the dynamic mode at 200°C under nitrogen. A parallel plate configuration was used with a gap size between 1 and 1.5 mm. Time sweeps were performed to study the stability of the polymers. Stress sweeps were also carried out to define the region of linear viscoelasticity. Both a frequency sweep and creep test mode were used to obtain the zero shear viscosity of the PS, EPR and EPR/SEB blends. Those values are given in Table 6.2 for the principal polymer systems and their rheological curves are shown in Figure 6.1. A low molecular weight EPR was chosen to ensure that it displays Newtonian behavior at low shear.

Table 6.2: Interfacial Tension Parameters: (Zero shear viscosity, Viscosity Ratio, and Omega Function (PS Thread in EPR and/or EPR/SEB matrix))

Materials	Zero-shear viscosity (Pa s)	Viscosity ratio $\eta_{\text{thread}}/\eta_{\text{matrix}}$	$\Omega(\lambda_m, p)$
PS	6150	-	
EPR	$5.29 \cdot 10^4$	0.116	0.21
EPR/PD1 90/10	$7.01 \cdot 10^4$	0.088	0.23
EPR/CAP 4741 90/10	$8.79 \cdot 10^4$	0.070	0.27

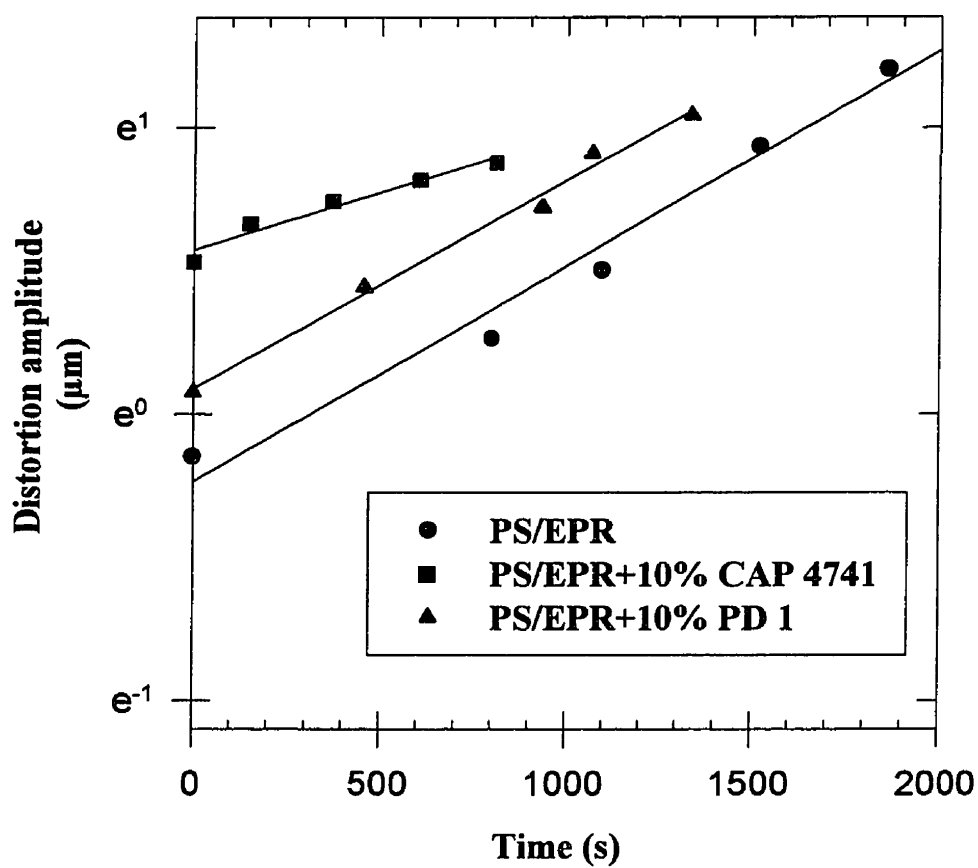


Figure 6.1: Distortion amplitude versus time in a PS thread embedded in a matrix of EPR/Copolymer. Three cases are shown: PS/EPR; PS/EPR/CAP4741 and PS/EPR/PD1.

6.2.4 Breaking Thread Technique

The breaking thread technique was used to measure the interfacial tension of the blends. The measurement of the interfacial tension by the breaking thread method is based on theories developed first by Lord Rayleigh[24] who suggested a model for the growth of a disturbance in a viscous jet in air. Later Tomotika[25] extended this theory for Newtonian liquids .

When a thread is embedded in a matrix, small sinusoidal distortions appear at the surface of the fiber. These distortions are caused by temperature microgradients that create amplitude differences in the Brownian motions. The small distortions grow exponentially with time when the distortion wavelength (λ) becomes larger than the initial circumference of the thread ($2\pi R_0$). The distortion grows in time with a growth rate q which is directly proportional to the interfacial tension. It is possible to obtain the interfacial tension by measuring the evolution of the radius of the fiber with time. Details about the experimental and theoretical procedures have been reported previously[21]. Films of EPR were pressed from preblended resins between two metal plates on a Carver laboratory press at 200°C. The PS threads were produced by drawing PS pellets on a hot plate. Thread diameters ranged from 15 to 30 μm . The PS thread was inserted between two films of EPR/SEB. This sample was then enclosed between two glass slides and inserted in a Mettler hot stage model FP 82 HT connected to a FP90 Central Processor. The distortion amplitude was then observed by a Nikon transmission optical microscope. The theoretical function $\Omega(\lambda_m, p)$ is given in Table 6.2. The dependance of the distortion amplitude with time in a PS thread embedded in a matrix of EPR/copolymer is presented in Figure 6.2.

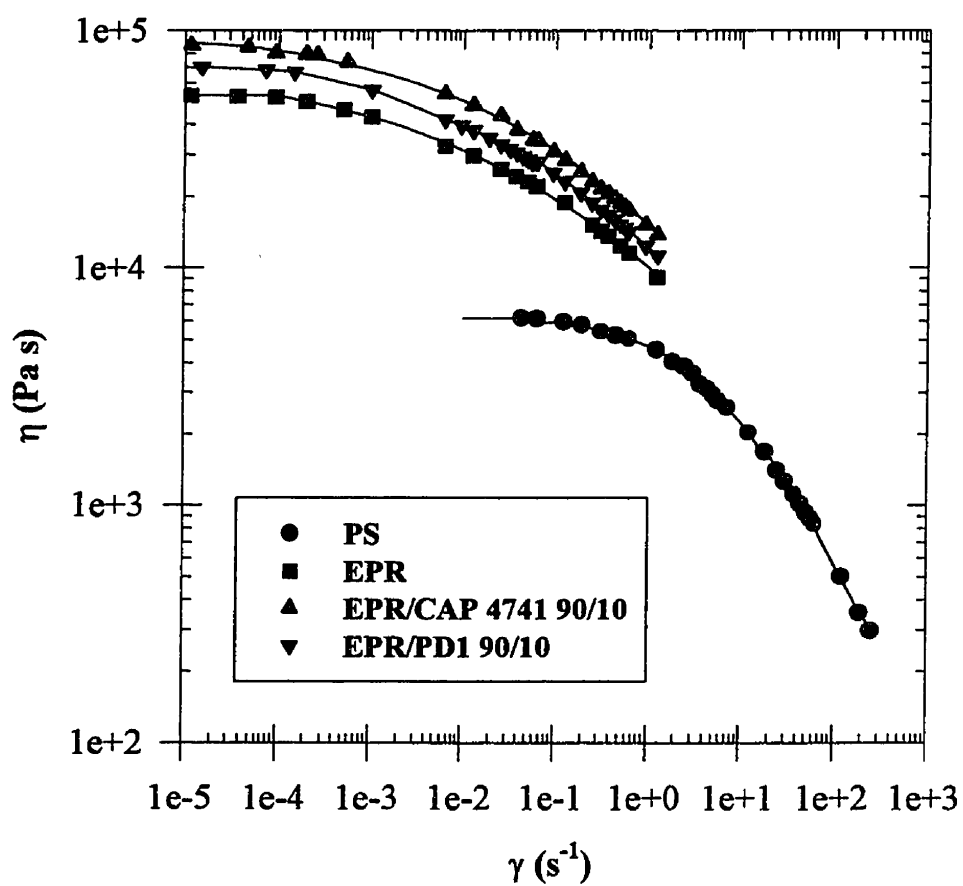


Figure 6.2: Rheological curves at 200°C for the PS, EPR and the EPR/PD1 and EPR/CAP4741 90/10 blends.

6.3 Results and discussion

6.3.1 Interfacial tension of the pure polymers.

The interfacial tension between the PS and the EPR measured at 200°C gave an average value of 6.5 mN/m. This is in good agreement with the results reported by other authors working on similar blends such as PS/PE. In fact, the PE and the EPR are both polyolefins with similar structure. Mekhilef et al.[13] measured a value of 5.6 mN/m for a PS/HDPE blend using the breaking thread method while Chen and White[26] measured a value of 5.2 mN/m for the same blend using a pendant drop analysis.

6.3.2 Compatibilization by the symmetrical diblock copolymer

6.3.2.1 Effect of the modifier on the interfacial tension.

The interfacial tension data for the PS/EPR/PD1 system is plotted as a function of the copolymer concentration in Figure 6.3. The concentration of copolymer is expressed as the weight of copolymer per weight of EPR. As described in the introduction, the addition of the copolymer results in a decrease of the interfacial tension illustrating the surfactant-like behavior of the diblock copolymer. The interfacial tension levels off as the concentration is increased. The saturation concentration is found to be 7.5 % for that blend with a 1.6 fold reduction (37%) in the interfacial tension as compared to that of the binary blend.

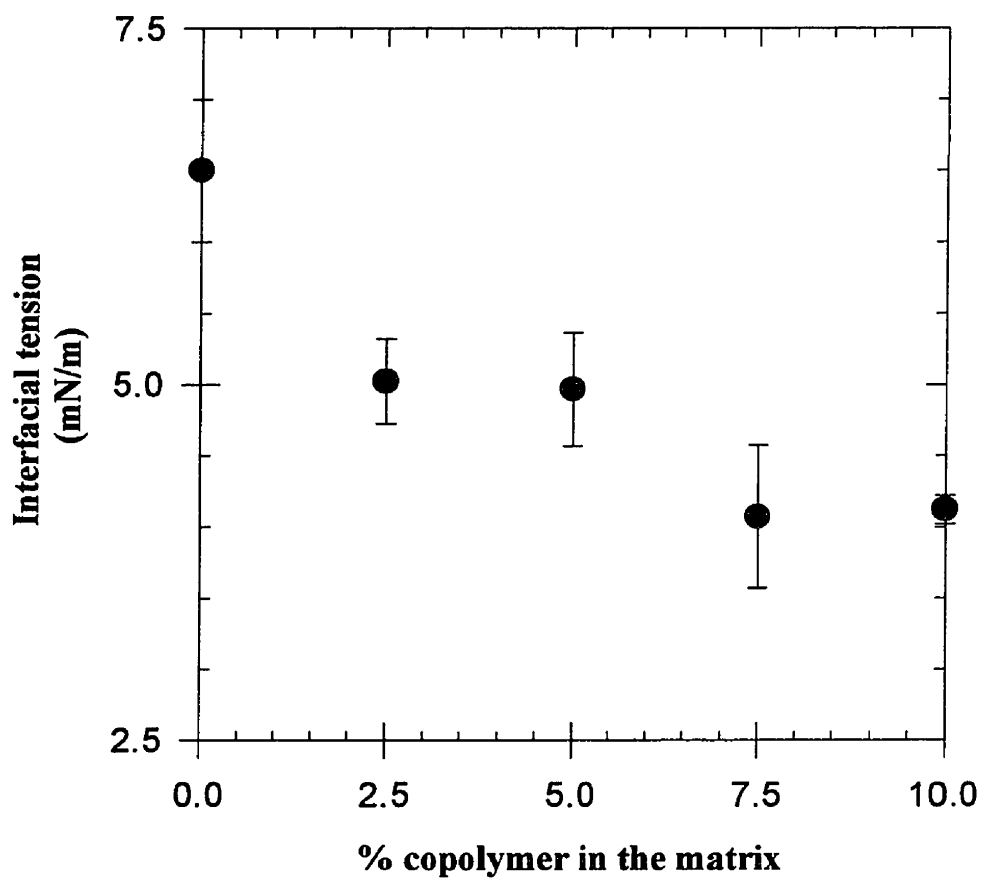


Figure 6.3: Dependence of the interfacial tension between EPR (matrix) and PS (thread) as a function of the wt % of PD1 copolymer in the matrix.

The leveling off of the interfacial tension indicates that the interface is saturated by the copolymer. Any further addition of the copolymer will not influence the interface but will result in the formation of micelles of the copolymer dispersed in the EPR homopolymer as observed by Cigana et al.[27]. Anastasiadis[14] et al. obtained the same kind of dependence for PS/polybutadiene blends compatibilized by a PS-PB diblock copolymer. In that study, the interfacial tension measurement was performed using the pendant drop method. Chen and White[26] and Mekhilef et al.[13] studied the decrease of the interfacial tension between a PS and a high density polyethylene compatibilized by a triblock SEBS copolymer using the pendant drop and the breaking thread method respectively. They observed a sharp decrease of the interfacial tension until a leveling off was reached. It is interesting to note that the plateau interfacial tension obtained by Mekhilef et al. is similar to the value obtained by Chen and White.

6.3.2.2 Comparison with theory

Noolandi et al.[21,22] and Leibler[23] have developed theories based on statistical thermodynamics which can be used to describe the emulsifying effect of a copolymer interfacial modifier on polymer blends.

Hong and Noolandi[21, 22] developed a general theory of inhomogeneous systems where two homopolymers A and B are dissolved in a solvent S and are compatibilized by a copolymer A-B. In their theory the free-energy function was minimized by the saddle-function method, considering that no volume change took place upon mixing. This leads to the obtention of the distribution functions for all the components present in the system and, after numerical calculations, to the obtention of the density profile of the components in the interfacial region. Knowing the density profiles, the free energy is calculated in order to estimate the interfacial tension. Nevertheless, in their calculations they consider that the

copolymer left in the homopolymer phase is randomly distributed and is not in the form of micelles. They attribute the efficacy of the copolymer on the interfacial tension reduction to its ability to stay at the interface and to separate both homopolymers. That phenomenon, favorable from an enthalpic point of view, more than compensates for the loss of entropy caused by a restricted configuration at the interface.

Their theory is applicable to non dilute polymer blends by letting the total polymer volume fraction, ϕ_p , go to 1. In this case, for a symmetrical copolymer, the interfacial decrease can be reduced to the following expression:

$$\Delta\gamma \cong d\phi_c \left\{ \frac{1}{2}\chi + \frac{1}{Z_c} - \frac{1}{Z_c} \exp \frac{Z_c\chi}{2} \right\} \quad (6.37)$$

In that equation, d is the width at the half height of the copolymer profile in units of b , χ is the Flory Huggins interaction parameter, Z_c is the degree of polymerization of the copolymer, and ϕ_c is the volume fraction of the copolymer. As shown by equation 6.1, an exponential dependence of the interfacial tension reduction on the block copolymer molecular weight is predicted as well as a linear dependence of the interfacial tension reduction on the copolymer volume fraction.

In order to compare our results to the Noolandi et al. theory, the decrease of the interfacial tension as a function of the copolymer volume fraction in the EPR is presented in Figure 6.4. As described by the theory, a linear decrease of the interfacial tension as a function of the copolymer content is observed until a plateau is reached.

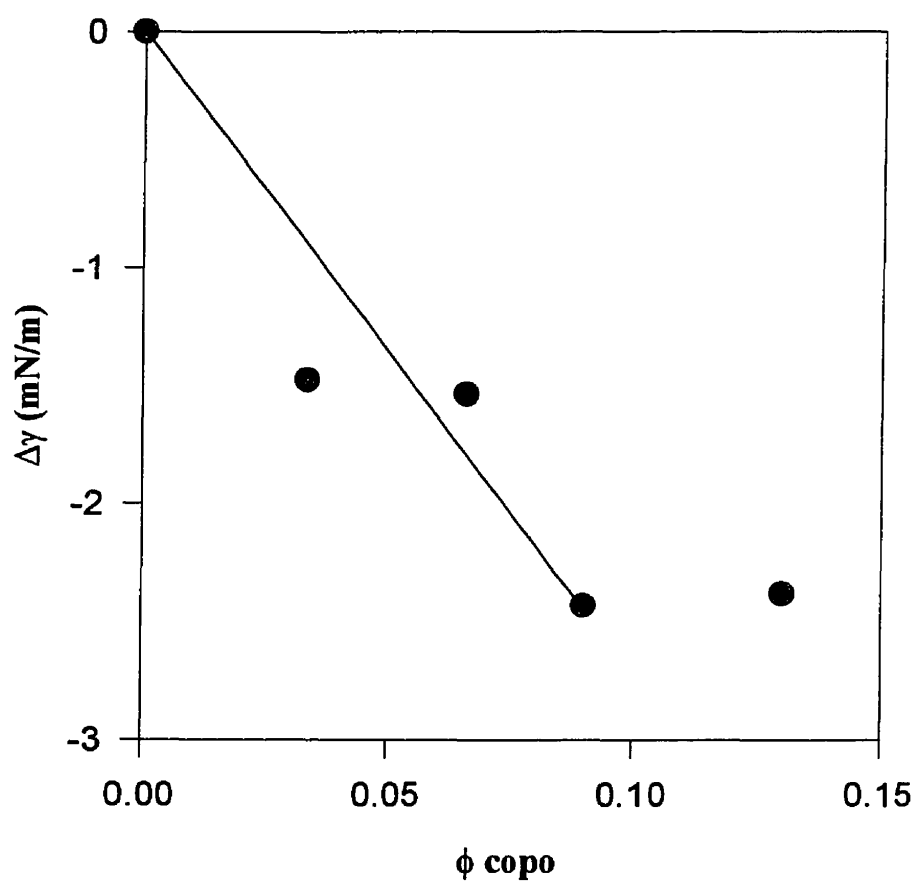


Figure 6.4: Dependence of the interfacial tension between EPR (matrix) and PS (thread) as a function of the vol fraction of copolymer in the matrix, comparison with the Noolandi theory.

This seems to indicate that the theory is in good agreement with the observed behavior of the blend. However, estimation of the decrease of the slope from the experimental data ($-24 \text{ mNm}^{-1}/100\%$ copolymer) and that obtained from the theoretical calculations ($-1.38 \times 10^{28} \text{ mNm}^{-1}/100\%$ copolymer) are very different.

This discrepancy can be explained in the following manner. In the theory, an equilibrium is supposed to exist between the copolymer concentration at the interface and that in both homopolymers. Moreover, an exponential dependence between the efficacy of the copolymer to reduce interfacial tension and its molecular weight is predicted. In the case studied here, the copolymer is only added into one of the two phases. In addition, and perhaps most importantly, the homopolymer used possesses a high molecular weight, $M_w = 220000 \text{ g/mole}$, and a high viscosity (zero shear viscosity of $5.29 \times 10^4 \text{ Pa s}$; the diffusion coefficient is known to be proportional to the inverse of the matrix viscosity[28]). These factors likely combine to make it difficult for the copolymer to find its way to the interface in the time scale permitted in the breaking thread experiment. This kinetic argument probably explains why, in these experiments, much higher concentrations of copolymer are required to achieve a given level of interfacial tension reduction.

Anastasiadis et al.[14] studied the interfacial tension between PS and polybutadiene blends compatibilized by a PS-PB copolymer and reported a good agreement between their data and the Noolandi et al theory including the actual copolymer concentrations. Nevertheless, the homopolymers they used had molecular weights of between 2200 g/mole and 7800 g/mole and a copolymer molecular weight of 18800 g/mol . In their case it is reasonable to consider that the migration of the copolymer to the interface is not as limiting a factor as in the present study.

In order to confirm the above findings, the results were also compared to a recent

and more refined theoretical development by Leibler[23]. Leibler used a scaling argument to predict the interfacial tension reduction in an A/B immiscible polymer blend in the presence of an A-B copolymer. In such a system, the copolymer is located at the interphase in the form of a brush with each block of the copolymer oriented in the direction of the corresponding homopolymer. That brush can be under the form of two different regimes: a wet brush regime or a dry brush regime. When the interfacial area occupied per copolymer molecule is relatively large and the homopolymers have a lower molecular weight as compared to that of the copolymer, homopolymer chains will penetrate into the brush. This is the so called wet brush case. In contrast, a small area occupied per copolymer chain and a homopolymer having a relatively high molecular weight compared with that of the copolymer leads to the formation of a dense copolymer brush in which the homopolymers are not able to penetrate. That situation is called the dry brush case. For both cases, the reduction of the interfacial tension is a function of a power of $\text{Ln}(\phi)$. That decrease is expressed in equation 6.2 for the dry brush and in equation 6.3 for the wet brush.

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma_0} = \left(\frac{48^{\frac{1}{2}}}{9}\right) (\text{Ln}(\Phi_A) + \chi N_B)^{\frac{3}{2}} N^{-\frac{1}{2}} \chi^{-\frac{1}{2}} \quad (6.2)$$

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma_0} = \left(\frac{256}{3125}\right)^{\frac{1}{2}} (\text{Ln}(\Phi_A) + \chi N_B)^{\frac{5}{2}} (N_A P_A^{-\frac{2}{3}} + N_B P_B^{-\frac{2}{3}})^{-\frac{3}{2}} \chi^{-\frac{1}{2}} \quad (6.3)$$

In those equations, P_a and P_b represent the degree of polymerization of A and B homopolymers, N_a and N_b are the degree of polymerization of the A and B blocks of the copolymer and ϕ_A represents the volume fraction of the copolymer in the A homopolymer. The criteria for the dry brush is $N_i < P_i^{3/2}$ and $\Sigma < N_i^{1/2} a^2$ with Σ representing the interfacial area occupied per molecule and "a" the length of the monomer; the criteria for the wet brush is $N_i > P_i^{3/2}$.

Prior to comparing the data with theory, it is important to determine whether these interfaces are in the dry brush or wet brush regime. From the degree of polymerization given in Table 6.1, it can be seen that, based on the molecular weight criterion, the interface corresponds to the dry brush case. However, comparing $N_i^{1/2} a^2$ ($N_{PS} = 330$ and $a = 0.306$ nm give a result of $1.706 \text{ nm}^2/\text{molecule}$) with the interfacial area obtained by the morphological measurement[5] ($7 \text{ nm}^2/\text{molecule}$), it can be seen that the measured interfacial area occupied per interfacial modifier molecule is much higher than the coverage predicted by the theory. Furthermore, the finite plateau value obtained for the interfacial tension in Figure 6.3 is indicative of homopolymer penetration. Pure diblock copolymer at the interface would be expected to result in close to zero interfacial tension. In addition, the homopolymers used in the present study are polydisperse and some of the smaller chains may be able to wet this interface. For the above reasons, it is likely that the blend studied here is in a state between the wet and dry case.

In order to compare the experimental data with the model, the dependence of the reduced decrease of the interfacial tension is presented as a function of $\text{Ln}(\phi_{\text{copolymer in EPR}})$ for both the wet brush and the dry brush predictions in figure 6.5. To be able to compare theory and data on the same figure, the x axis scales for the copolymer concentration are different for each.

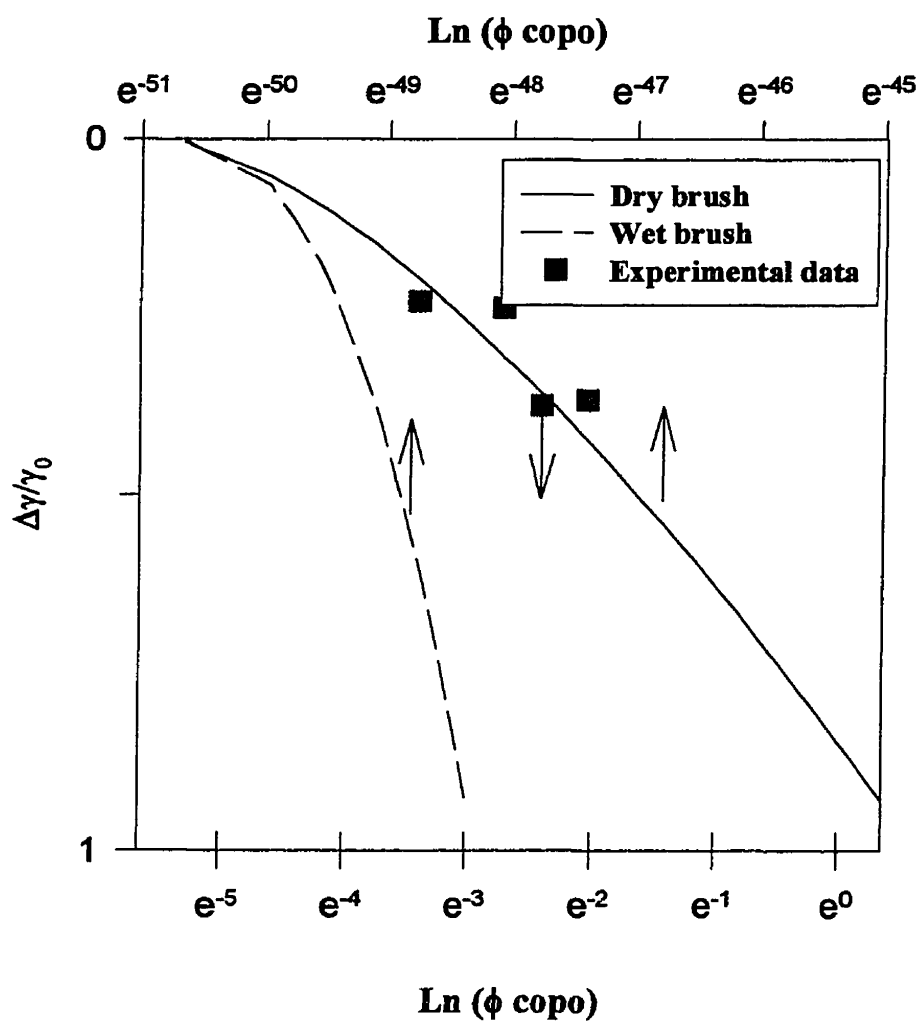


Figure 6.5: Dependence of the interfacial tension between EPR (matrix) and PS (thread) as a function of Ln of copolymer (vol %) in the matrix. Comparison with the Leibler dry brush theory.

As observed in the comparison to Noolandi theory, the Leibler theory, also demonstrates a large discrepancy between the predicted copolymer concentration for a given decrease in interfacial tension and that observed experimentally. As well, despite the discussion above, the decrease in the interfacial tension appears to be more closely described by the dry brush theory. The fit is certainly better than the wet brush case. As discussed above, given the non-zero plateau value of the interfacial tension and the high area value occupied per molecule, the system studied here is more likely in an intermediate dry-wet brush case. The reasons for the discrepancy between the interfacial tension reduction with predicted and actual copolymer concentrations, as mentioned earlier, are likely due to the difficulty of diffusing the copolymer to the interface. However, it is also possible that the theory overestimates the effect of molecular weight on interfacial tension reduction in this high molecular weight range. This point will be addressed later in this paper.

In a recent study on interfacial reduction in polystyrene/poly/(dimethylsiloxane) blends by the addition of poly(styrene-*b*-dimethylsiloxane), Hu[15] et al. showed that the dry brush theory was able to correctly predict the decrease of the interfacial tension with copolymer concentration in their blends. The interfacial tension was measured by the pendant drop method and the copolymer was added in the PDMS matrix. However, the polymers they used possessed a very low molecular weight as well as low polydispersity, as in the work with Anastasiades et al[14].

The results presented here indicate some of the limitations of applying interfacial tension techniques to typical high molecular weight polymer systems containing an interfacial modifier due to the problem of diffusing the modifier to the interface. This problem was identified in a previous paper[16] and a novel preparation approach for the breaking thread technique was suggested as a potential improvement. This work also underlines the fact that in studying the interfacial tension in the presence of an interfacial

modifier in systems of this type, one should likely restrict themselves to discussions related to the plateau value, where one can reasonably expect that kinetic effects have been minimized.

6.3.2.3 Effect of the interfacial tension and the coalescence on the morphology

The effect of adding the PD1 copolymer on the dispersed phase size for PS/EPR 20/80 blends has been studied in detail by Cigana et al.[5] The emulsification curve obtained for that system is presented in Figure 6.6. As observed for the decrease of the interfacial tension, the morphology data displays a decrease in the particle size followed by a leveling off to a plateau value at a certain critical concentration. The volume average diameter drops from $2.7\mu\text{m}$ for the binary blend to $0.4\mu\text{m}$ after interfacial saturation (20% interfacial agent based on the minor phase). The values are given in Table 6.3.

Table 6.3: Dispersed phase size (d_v) and Interfacial Tension Data for the EPR/PS Blends.

	At 0% compatibiliser	At saturation by PD1	At saturation by CAP4741
d_v (EPR/PS 20/80)(μm)	2.73	0.40	0.64
d_v (EPR/PS 1/90)(μm)	0.31	0.19	0.16
Interfacial Tension (mN/M)	6.5	4.1	3.5

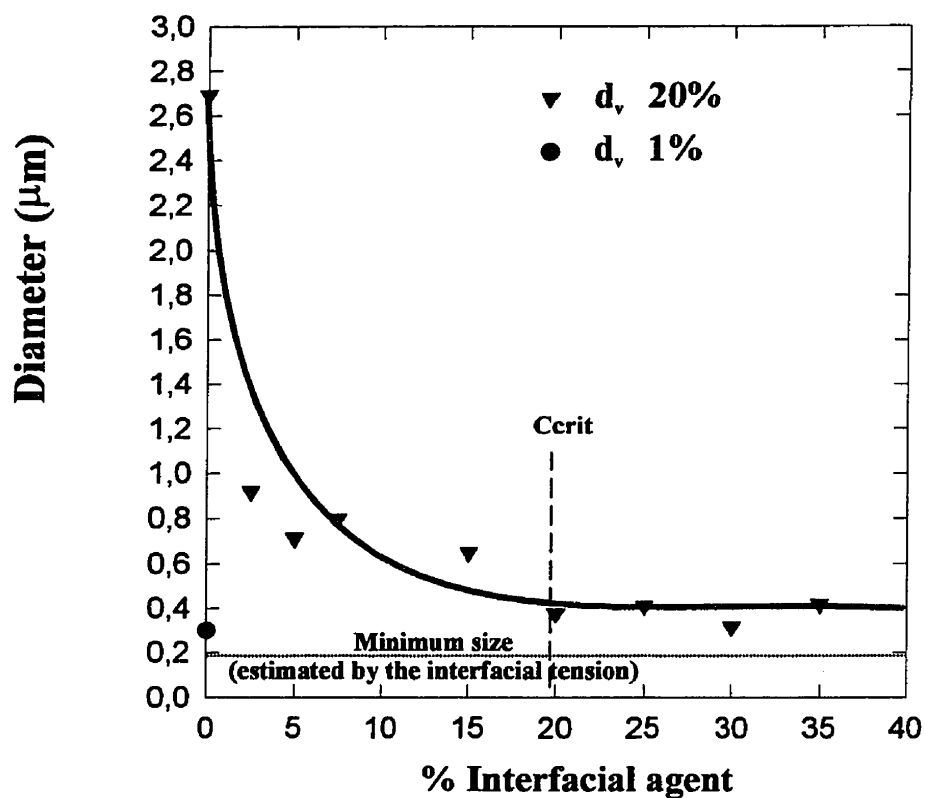


Figure 6.6: Emulsification curve for the system 80% PS/ 20%EPR, modified with the interfacial agent PD1. The interfacial agent concentration is given in wt% based on the minor phase.

In previous articles[17,18] concerning blends of a polypropylene (dispersed phase)/polyethylene terephthalate (matrix) compatibilized by an SEBS copolymer grafted with maleic anhydride, the relative role of the coalescence and interfacial tension in reducing the particle size was studied by comparing the decrease of the dispersed phase size at 10% and 1% of dispersed phase, and the decrease of the interfacial tension. A direct relationship was found between the interfacial tension and the dispersed phase size of the 1/99 blends. In that latter case the dispersed phase is sufficiently dilute so that coalescence effects can be considered to be negligible.

The same analysis done above on a PP/PET system was also carried out on the EPR/PS/PD1 system in order to separate the relative contribution of the coalescence and interfacial tension on the morphology of the blend. Starting from the plateau phase size of the uncompatibilized 1% EPR/PS blend (see Table 6.3) and assuming a direct dependence between phase size and interfacial tension, as observed previously[17,20], one can estimate the minimum diameter resulting from both full coalescence suppression and full interfacial tension reduction for this system. That estimated value is $0.19\mu\text{m}$ and is also given in Table 6.3. The comparison of this minimum diameter and the plateau value from Figure 6.6 for 20%EPR/80%PS compatibilized by a symmetrical pure diblock copolymer indicate the relative contribution of coalescence suppression to particle size reduction is 48% and that due to interfacial tension reduction is 37% (Table 6.4. It is interesting to note that, as observed previously for the in-situ compatibilized PP/PET system, both interfacial tension and coalescence suppression contribute significantly to particle size reduction phenomena upon addition of a pre-made diblock copolymer. Since this system is at 20% dispersed phase it reasonably demonstrates a more important role related to coalescence suppression.

Table 6.4: Relative reduction of the interfacial tension, dispersed phase size and coalescence of the EPR/PS 80/20 blends at interfacial saturation with diblock copolymers.

Copolymer	Reduction of d_v %	Reduction of the interfacial tension %	Reduction of d_v due to the coalescence supression %	Residual coalescence
PD1	85	37	48	2.1
CAP 4741	76	46	30	4

6.3.3 Comparison of Symmetrical vs Asymmetrical Diblock Copolymer

The effect of the relative chemical composition of the interfacial agent was investigated by comparing the interfacial tension decrease obtained with interfacial agent PD1 and CAP 4741. Both copolymers are pure diblocks of nearly equal molecular weight, but cap 4741 contains only 30% styrene by weight whereas PD1 is a symmetrical diblock (53% styrene by weight).

The decrease of the interfacial tension for both copolymers is presented in Figure 6.7. For the entire range of concentrations studied, CAP4741 reduces the interfacial tension somewhat more effectively than PD1(48% reduction, 1.9 fold). The plateau interfacial tension value measured for the blend compatibilized by the PD1 is 4.1 mN/m and that compatibilized by the CAP4741 is 3.4 mN/m.

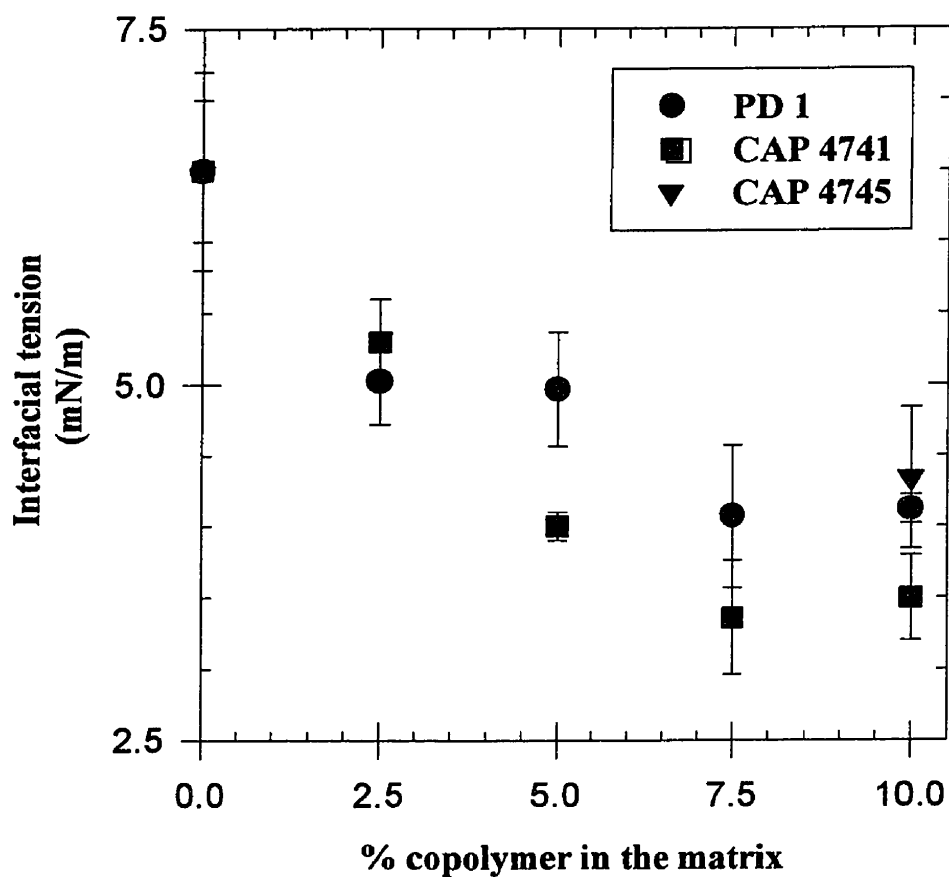


Figure 6.7: Effect of interfacial agent block symmetry on the interfacial tension between EPR (matrix) and PS (thread) as a function of the wt % of copolymer in the matrix. PD1 is a symmetrical diblock; CAP 4741 and CAP 4745 are asymmetrical diblocks.

Nevertheless, it should be noted in Figure 6.7 that the error bars for both copolymers overlap each other and that the system compatibilized by the CAP 4741 copolymer is best described as possessing a slightly lower interfacial tension than that compatibilized by the PD1 compatibilizer. According to Leibler theory[23], a symmetrical copolymer should be more effective at reducing the interfacial tension than an asymmetrical one. The argument put forward is that a symmetrical copolymer will be less severely constrained at a plane interface (the interface between a thread and a matrix is planar on a molecular scale) than in a spherical micelle. In contrast, the asymmetrical copolymer will be less severely constrained in a spherical micelle configuration. The theory predicts a more significant drop in the interfacial tension for the symmetrical interfacial modifier, an effect not noted here even when comparing the plateau interfacial tension values. Clearly more pronounced micelle formation for the asymmetrical diblock is not occurring here.

Another possible explanation for the large difference in copolymer concentration resulting in a given interfacial tension reduction between experiment and theory discussed earlier may be related to the accuracy of the theory in predicting interfacial tension reduction for interfacial modifiers in the high molecular weight range. Both of the theories discussed earlier predict an exponential relationship between the molecular weight of the copolymer and the concentration needed to reduce the interfacial tension. In order to test the dependence on molecular weight, a scouting experiment was carried out using a high molecular weight copolymer (Cap 4745, M_w 187000g/mol). This copolymer has the same structure as the Cap 4741 (M_w 67000g/mol). A high enough quantity of the modifier was used to ensure that it was in the plateau interfacial tension range and that point is shown in Figure 6.7. The scouting experiment shows that there is a less important reduction for the higher molecular weight Cap 4745, an effect which goes in the opposite sense to that predicted by theory. This result, although only preliminary, suggests the possibility that the theory is overestimating the influence of molecular weight on interfacial tension

reduction in this high molecular weight range. This is confirmed, to some extent, by previous emulsification studies[5,7] on this same system in a melt mixing environment where the dispersed phase size was not significantly influenced by the molecular weight of the copolymer used.

The effect of the block symmetry of the interfacial agent has been investigated by Cigana et al.[5] by comparing the emulsification curves obtained with both interfacial modifiers. The curves are presented in Figure 6.8. Both curves have the typical shape of the emulsification curve, nevertheless, throughout the entire range of modifier concentrations, PD1 reduces the particle size more significantly than CAP 4741. That result goes in the opposite direction to the interfacial tension data. It is intuitively clear that if the plateau interfacial tension is slightly lower for the CAP 4741 copolymer, then the superior effect of reducing particle size in Figure 6.8 for PD1 must be due to more effective coalescence suppression. Using the same approach as done earlier in this paper for PD1, the relative role of interfacial tension and coalescence suppression in contributing to particle size reduction was also estimated for the CAP copolymer. The relevant data is given in Table 6.4. Interfacial tension reduction accounts for about 46% of the particle size reduction and coalescence suppression accounts for about 30%.

Even though the CAP 4741 and PD1 block copolymers display a similar efficacy at reducing interfacial tension, the PD1, due to enhanced coalescence suppression is more effective at reducing the dispersed phase particle size(Figure 6.8). This can be understood by an examination of the coalescence phenomena itself. Coalescence occurs when two drops of dispersed phases meet each other. There will be a flattening of the drops in the contact zone and a thin film of matrix remains between the drops[29].

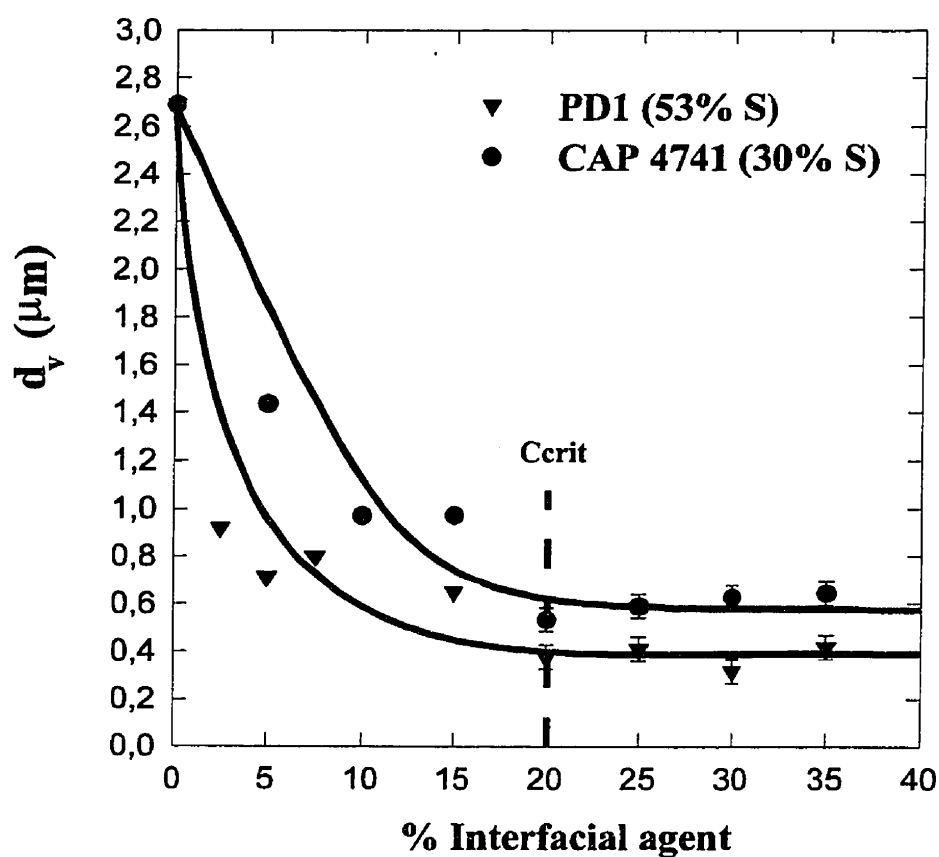


Figure 6.8: Effect of interfacial agent chemical composition on emulsification as studied by dispersed phase size evolution as a function of the wt% copolymer (based on the weight of dispersed phase). PD1 is a symmetrical diblock; CAP 4741 is an asymmetrical diblock.

This film decreases its thickness in a drainage process until a critical size is reached. At the critical size, van der Waals attraction is sufficient to provoke the rupture of the film and the two drops fuse into a new and larger drop. When a copolymer is added to the blend, it stays at the interphase, creating a shell around the drop. When two compatibilized drops approach each other, the presence of the copolymer chains outside of the drop will tend to reduce the drainage process increasing the time necessary to coalesce. In addition, during the approach of the particles, the copolymer chains will be compressed[29]. Both of these phenomenon will render coalescence more difficult. In the case studied here, the dispersed phase is the EPR and the copolymer block forming the outer shell is the styrene block. Because the PD1 possesses a longer styrene block than the CAP 4741, the shell created outside the dispersed phase is thicker for the symmetrical copolymer. These results demonstrate that the length of the block forming the outer shell is particularly critical to coalescence suppression.

6.4 Conclusions

This study has shown that symmetric and asymmetric diblock copolymers reduce the interfacial tension in ethylene-propylene/polystyrene blends in a similar fashion with the latter displaying a slightly lower plateau interfacial tension. Comparison of the interfacial tension reduction resulting from the addition of the symmetrical diblock copolymer with theoretical predictions indicates that the trends are well described by Leibler dry brush theory. However, the corresponding experimental copolymer concentrations associated with a given interfacial tension reduction are very different from that predicted by theory. The results indicate some of the limitations of applying interfacial tension techniques to typical high molecular weight polymer systems containing an interfacial modifier due to the problem of diffusing the modifier to the interface. It also underlines that, in studying the interfacial tension in the presence of an interfacial modifier in systems of this type, one

should likely restrict themselves to discussions related to the plateau value, where one can reasonably expect that kinetic effects have been minimized. Preliminary results also suggest that the theory may be overestimating the influence of molecular weight of the modifier on interfacial tension reduction in this high molecular weight range. This could also account for some of the discrepancy between experiment and theory.

Through a comparison of the interfacial tension reduction at the plateau value with the emulsification curve as derived from morphology studies, the relative role of interfacial tension and coalescence suppression on dispersed phase size reduction was estimated. It is shown that for both the symmetrical and asymmetrical diblock copolymer, interfacial tension and coalescence suppression play an important role in particle size reduction phenomena. However, the level of coalescence suppression achieved by the symmetric diblock was more pronounced. This is taken as an indication of the importance of the block length of the outer shell of the modifier in coalescence phenomena.

6.5 References and notes

1. B. D. Favis, and J. P. Chalifoux, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1591 (1987).
2. B.D. Favis, *Can. J. Chem. Eng.*, **69**, 619 (1991).
3. R. Fayt, R. Jérôme, and Ph Teyssié, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **19**, 79 (1981).
4. R. Fayt, R. Jérôme, and Ph Teyssié, *Makromol. Chem.*, **187**, 837 (1986).
5. P. Cigana, B.D. Favis, and R. Jerome, *J. Polym. Sci. Polym Phys.*, **34**, 1691 (1996).
6. B. D. Favis, P. Cigana, M. Matos, and A. Tremblay, *Can. J. Chem. Eng.*, **27**, 273 (1997).
7. M. Matos, B.D. Favis, and P. Lomellini, *Polymer*, **36**, 3899 (1995).

8. B.D. Favis, *Polymer*, **35**, 1552 (1994).
9. E. S. R. Gopal, *Emulsion Science*, P. Sherman, Ed., Academic Press, New York (1968) p 1.
10. J. M. Willis, and B.D.Favis, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1416 (1988).
11. J. M. Willis, B.D. Favis and J. Lunt, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1073 (1990).
12. P. H. M. Elemans, J. M. H. Janssen, and H. E. H. Meijer, *J. Rheol.*, **34**, 1311 (1990).
13. N. Mekhilef, B.D. Favis, and P.J. Carreau, *J. Polym. Sci., Polym Phys.*, **35**, 293 (1997).
14. S.H Anastasiadis, I. Gancarz, and J.T. Koberstein, *Macromolecules.*, **22**, 1449 (1989).
15. W. Hu, J. T., Koberstein, J.P. Lingelser, and Y. Gallot, *Macromolecules.*, **28**, 5209 (1995).
16. N. Chapleau, B. D. Favis, and P. J. Carreau, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, (accepted).
17. J.-C. Lepers, B. D. Favis, and R.J. Tabar, *J. Polym. Sci. Polym Phys.*, **35**, 2271 (1997).
18. J.-C. Lepers and B.D. Favis, *submitted to J. Polym. Sci. Poly. Phys.*
19. H. Liang, and B. D. Favis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1211 (1997).
20. H. Liang, B. D. Favis, Y. S. Yu and A. Eisenberg *submitted to Macromolecules..*
21. J. Noolandi, and M.K. Hong, *Macromolecules*, **15**, 482 (1982).
22. J. Noolandi, and M.K. Hong, *Macromolecules*, **17**, 1531 (1984).
23. L.Leibler, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **16**, 1 (1988).
24. Lord Rayleigh, *Proc. Roy. Soc., Ser.*, (London), **29**, 71, (1879).
25. Tomotika S., *Proc. Roy. Soc., Ser.*, (London), **A150**, 322, (1935).
26. C. C Chen, and J. L White, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 923 (1993).
27. P. Cigana, and B.D. Favis, *Polymer*, **39**, 3373 (1998)

28. W. Schaertl, K. Tsutsumi, K. Kimishima, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **29**, 5297 (1996).
29. J. J. Elemendorp and A. K. Van Der Vegt, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1332, (1986).
30. C. W. Macosko, P. Guégan, A.K. Khandpur, A. Nakayama, P. Marechal and T. Inoue, *Macromolecules.*, **29**, 5590 (1996).

CHAPITRE VII

RELATION ENTRE L'INTERFACE ET LES PROPRIÉTÉS DANS LES MÉLANGES POLYPROPYLENE/POLYÉTHYLÈNE TÉRÉPHTHALATE COMPATIBILISÉS

Dans les chapitres précédents, il a été montré que le SEBS-g-AM était capable de réduire efficacement la taille de la phase dispersée dans un mélange PP/PET et de diminuer la tension interfaciale entre ces deux polymères. De plus, le rôle respectif de la diminution de la tension interfaciale et de la coalescence ont été mis en évidence pour ce mélange (copolymère réactif) et pour le mélange EPR/PS compatibilisé à l'aide de copolymères diblocs S-EB. De plus, une relation directe entre la tension interfaciale et la taille de la phase dispersée dans des mélanges dilués (absence de coalescence) a été trouvée. Dans ce chapitre, l'influence de la compatibilisation et de l'interface sur les propriétés mécaniques du système PP/PET/SEBS-g-2%AM va être examinée plus en détails. Les polyesters étant utilisés très souvent pour des applications où il est sous la forme de film, les propriétés des mélanges étirés biaxialement et la relations entre ces propriétés et l'état de l'interface vont être examinés plus en détails. Cet étirage sera effectué en deux temps: tout d'abord dans la direction longitudinale (Machine) puis dans la direction transversale (transverse).

Cet article a été soumis au journal "Polymer".

INTERFACE / PROPERTY RELATIONSHIPS IN BIAXIALLY STRETCHED PP/PET BLENDS

Jean-Christophe LEPERS, Basil D. FAVIS*, and Susan L. KENT¹

Centre de recherche appliquée sur les polymères, Department of Chemical Engineering,
Ecole Polytechnique de Montréal, P.O.Box 6079 Stn "Centre-ville" Montréal, Québec,
CANADA H3C3A7

¹3M COMPANY, 3M Film Technology Center, 3M Center, BLDG236-GB-05,
St Paul, MN; 55144-1000, USA

ABSTRACT

In this paper, the influence of the addition of a copolymer on the properties of biaxially stretched PP/PET is studied. For most homopolymers, biaxial stretching results in an improvement of the properties caused by chain orientation. Blending with a second homopolymer and creation of a multiphase system leads to the occurrence of decohesion phenomena between both polymers, the net result of which are diminished properties. In this paper the decohesion process and the influence of an interfacial modifier on that phenomenon is measured quantitatively. In order to determine the point of interfacial saturation by the modifier, the morphology is also studied via the emulsification curve for this system. In most non-stretched polymer blends, it is the elongation at break and impact properties which are the most significantly affected by the state of the interface. The process of biaxial stretching and resulting decohesion causes even a low strain property such as the Young's modulus to also become highly sensitive to the state of the interface. When a copolymer is added to the blend, the modulus and stress at break after stretching are

dramatically improved compared with the uncompatibilized blend. It is shown for the 10%PP/90%PET blend, where decohesion was entirely suppressed by addition of the interfacial modifier, that maximum property improvement occurs at copolymer levels below interfacial saturation. WAXS measurements on the uncompatibilized biaxially stretched system demonstrate an isotropic system with respect to molecular orientation. Upon addition of the interfacial modifier preferential chain orientation is observed in the machine and transverse direction. This is related to the suppression of the decohesion around the dispersed phase caused by the increased adhesion between the matrix and the dispersed phase.

Keywords: Polymer, blends, biaxial stretching, orientation, interfacial adhesion

7.1 Introduction

For many years, companies producing plastic films have shown great interest in improving and controlling the mechanical properties of biaxially stretched films[1]. In addition, an increased use of blends of poly(ethylene terephthalate) (PET) is taking place in the food industry where films are required with barrier properties. Typically, commercial PET films are produced by processes involving either sequential or simultaneous biaxial stretching[2,3]. The simultaneous stretching is able to produce, in one step, an isotropic plane film and properties of such films have been extensively studied[4-7]. However, because of engineering problems associated with the production of these kind of films, sequential biaxial drawing remains the technique most often used to produce PET films.

Sequential biaxial stretching is in fact a uniaxial stretching in the “machine direction” (MD) followed by a second stretching in the “transverse direction”. The deformation and the orientation occurring in PET films during stretching, and their effects on the properties were studied in detail by Gohil et al.[2,3,8,9] who showed by wide angle

X-ray scattering (WAXS) that biaxial stretching induces crystallization and orientation of these crystals. During stretching, strain-induced crystalline structures appear. These crystals are believed to be small and possess defects. In the first step (MD stretching), the chain alignment is essentially in the MD direction, but this chain alignment decreases as the TD draw ratio increases. Crystalline texture development shifts from a fiber-like structure to a biaxial structure during the second step of stretching. On the other hand, a crystalline amorphous periodicity appears during stretching. During the first step (MD stretch), this periodicity is predominantly along the MD but will shift to the TD direction with the second step of stretching.

The stress/deformation relationship for stretched PET films was studied in more detail by Gordon et al.[10] and by Buckley et al.[11,12] To explain the behavior of the PET films during uniaxial stretching, Gordon et al.[10] compared the optical properties (linked to the orientation) of their samples with the drawing stress and shrinkage stress (during relaxation) of uniaxially stretched PET samples. They showed that PET behaves, under stretching, like a molecular network which possesses an entanglement density of about $2 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ which corresponds to between 14 and 21 monomer units per chain between entanglements. Buckley et al.[11,12] also studied the behavior of a PET during biaxial stretching, They modeled it with a three dimensional glass-rubber constitutive model. The hot drawing of amorphous PET close to the T_g consists of a flow process constrained by the elasticity of a rubber-like network. Their model is based on the fact that the free energy consists of two additive components. One is due to local intra- and intermolecular interactions, and relaxs in shear on an experimental time-scale; the other is due to the entropy of conformation of the chain molecules. They are able to predict the shape of the stress/strain relationship which showed an increase of the stress when the strain is increased, followed by a rubbery plateau and finally by a re-increase of the stress (strain hardening).

The above studies were carried out on pure PET, but a few authors[1,2,13,14] have also shown the effect of stretching and orientation on the properties of PET films blended with other polymers. Sambaru and Jabarin[13] studied the blend of PET/ high density polyethylene (HDPE) compatibilized by a maleic anhydride grafted olefin. They showed that blends with compatibilizer displayed strain-hardening upon stretching as described by Buckley, contrary to the non-compatibilized blend. They also observed that mechanical properties, such as the modulus and ultimate stress, showed an improvement upon orientation. All their studies were done at high compatibilizer concentration in order to attain saturation of the interface by the compatibilizer.

More recently, Gopalakrishnan et al.[14] studied the effect of a maleic anhydride grafted styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS-g-MA) on the permeability of a blend of PET/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH). They concluded that the permeability was improved by the EVOH which passes from a spherical shape to a discus shape because of the stretching, increasing the path length for the gases diffusing through the polymer. Nevertheless, they did not see any effect of the compatibilizer. This is in contradiction with Carté et al.[15] who observed a significant improvement of the properties of a PET/PE blend compatibilized by the same copolymer.

In this study, the effect of an SEBS-g-MA interfacial modifier on the interface, molecular orientation and properties of a biaxially stretched PET/polypropylene (PP) blend is studied. The objective is to establish a relationship between the state of the interface and the mechanical properties of these blends. The state of the interface is evaluated using two techniques: the emulsification curve and apparent density measurements. The effect of interfacial modification on chain orientation is estimated by wide angle x-ray scattering (WAXS).

7.2 Materials and methods

7.2.1 Materials

The blends investigated in this study used PET as the matrix and PP as the dispersed phase. The PET resin was supplied by the Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M): grade ER 651000 with a molecular weight (M_w) of 36,300 g/mole. The polypropylene sample was an isotactic polymer produced by Ziegler-Natta synthesis. Its molecular weight is: $M_n = 90,000$ g/mole and $M_w = 391,000$ g/mole. The antioxidant used was Irganox B-225 from Ciba-Geigy. The compatibilizer, a saturated styrene-ethylene-butylene- styrene (S-EB-S) triblock copolymer grafted with 2% maleic anhydride, was supplied by Shell under the name of Kraton FG1901. Its molecular weight is $M_n = M_w = 50,000$ g/mole. The copolymer contained 30% styrene. Various concentrations of compatibilizer were used, from 0 wt% to 17.5 wt% SEBS-g-MA based on the weight of dispersed phase (PP). This copolymer has been shown to be an effective compatibilizer for this system in other studies from this laboratory[16].

7.2.2 Blend preparation

In order to blend the matrix, minor phase and compatibilizer, the extrusion was done in two steps. Prior to extrusion of the minor phase, the PP was dry blended with 0.02% of antioxidant to avoid any thermal degradation. The PP was then blended with the SEBS-g-MA in a 25 mm co-rotating twin screw extruder with $L/D=50$. The temperature profile in the extruder was the following: 25-175-180-185-190-195-200-200-200-200-220°C. The amount of SEBS-g-MA was varied from 2.5% to 15% based on the weight of PP. The extruded PP/SEBS blends were pelletized at the exit.

The PET was dried for 12 hours at 120°C to avoid degradation during the extrusion. It was then blended with the PP, with and without the SEBS-g-MA, in a 25 mm co-rotating twin screw extruder. The temperature profile was the following: 25-250-265-270-270-270-270-270-270-270°C. A neck tube joined the end of the extruder with the die used to obtain cast webs. The polymer exited at 9.1 kg/h and flowed onto a rotating cooled cylinder. Cast webs of about 600µm of thickness and 28.5cm of width were produced.. The extruder was purged for 5-7 minutes between blends. Samples were collected over a 10-15min period. A total of 45 different compositions were prepared.

7.2.3 Biaxial stretching

Before stretching, the samples were cut into squares of 9 cm x 9 cm and dried for 36 hours in a desiccator at room temperature. Each sample was stretched in a T. M. Long laboratory stretcher. The evolution of the X and Y ratios and the temperature versus time are shown in Figure 7.1. In this profile, Y direction stretching is done at a rate of 200%/s and a true stretch ratio of 3 followed by X direction stretching at a rate of 40%/s and a true stretch ratio of 3. After stretching, the samples were quenched with air to avoid relaxation.

7.2.4 Morphological and image analysis of non-stretched films

Prior to observation, samples were microtomed at room temperature in the extrusion direction with a Leica Jung RM 2065 microtome equipped with a glass knife. The samples were then etched by immersion in trichlorobenzene at 140°C during 4 hours to remove the minor phase (PP). Finally, the samples were covered by a gold-palladium alloy. A scanning electron microscope (Jeol model 820) was used to examine the shape and the size of the dispersed phase.

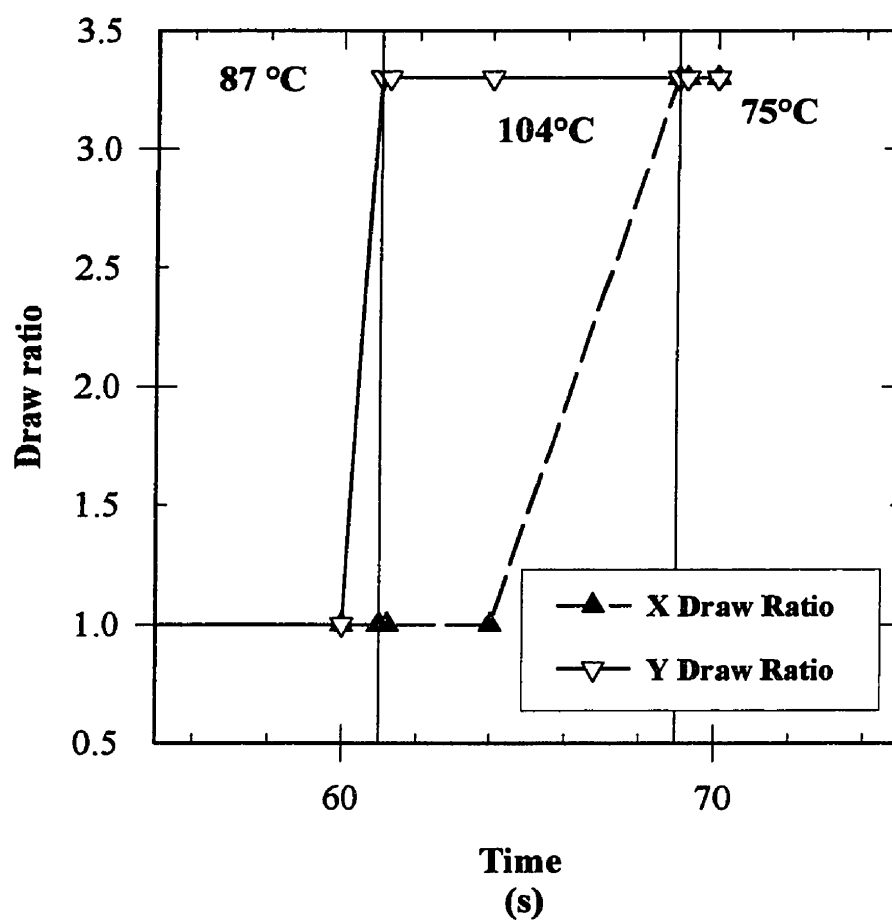


Figure 7.1: Dependence of the temperature and of the X and Y draw ratio with time during the biaxial stretching.

The semi-automatic image analyzer used to measure the diameters of the dispersed phase was developed in-house. The operation of this instrument has been described elsewhere[17]. Six SEM photomicrographs were analyzed for each sample to calculate the number average diameter, d_n , the volume average diameter, d_v , and the polydispersity, P_d , of the blends after twin screw extrusion. A correction factor[18] was applied to the diameters determined from SEM micrographs of microtome surfaces. On average, 200-300 diameter measurements were taken per blend preparation.

7.2.5 Mechanical measurements

The mechanical measurements were carried out on samples in both extrusion directions for the unstretched samples and both stretch directions for the biaxially stretched samples to examine if there were differences in orientation.

Measurements were carried out according to ASTM D 638 and D 682. Non-stretched samples were cut in the shape of type II dogbones as described in the standard. Stretched samples were cut into rectangles of 2.5 cm x 12.5 cm. The standard recommends 10 cm between the grippers, but in our case, the value was decreased to 7.5 cm to be sure that all the zone stretched during the tensile test was uniformly biaxially stretched. Tests were carried out on samples containing 10% and 20% dispersed phase; the dispersed phase contained 0%, 1.2%, 3.75%, and 10% SEBS.

As recommended by the ASTM standards, unstretched samples were tested with a stretch speed of 10 mm/min and the stretched samples were tested with a speed of 50 mm/min. For each sample, the Young's modulus and stress at break were recorded. These different values are shown in Table 7.1 for the unstretched samples and in Table 7.2 for the stretched samples.

Table 7.1: Mechanical properties of unstretched polymers and blends

Young`s modulus (MPa)							
PP/PET	SEBS 0%	SEBS 1.2%	SEBS 3.75%	SEBS 10%	10%SEBS (Kerner)	PP	PET
20/80	1750	1660	1555	1470	1406	1000	1880
10/90	1740	1640	1790	1670	1608		
Stress at break (MPa)							
PP/PET	SEBS 0%	SEBS 1.2%	SEBS 3.75%	SEBS 10%		PP	PET
20/80	32	36	40	37		35	50
10/90	41	44	44	44			

Table 7.2: Mechanical properties stretched blends and polymers

Young`s modulus (MPa)					
PP/PET	0% SEBS	1.2% SEBS	3.75% SEBS	10% SEBS	PET
20/80 (MD)	780	950	2480	2320	3400
(TD)	1070	1170	3410	3020	5260
10/90 (MD)	1770	2060	2886	2720	
(TD)	2090	2750	4330	3750	
Stress at break (MPa)					
PP/PET	0% SEBS	1.2% SEBS	3.75% SEBS	10% SEBS	PET
20/80 (MD)	35.5	41.1	93.3	89.9	185.7
(TD)	32.8	35.4	88.2	84.1	174.4
10/90 (MD)	67.5	78.1	132.4	137.4	
(TD)	67.8	80	124.8	116.1	

7.2.6 Density measurement

In order to measure the density of the samples, discs were cut with a punch, weighed and measured. The density of the samples after stretching is an indication of the adhesion in the material. When no cohesion exists at the interface during the stretching, voids will appear. These voids will increase the apparent volume of the sample and so decrease the density. The percentage of air present in the samples is obtained by comparing the density before and after stretching.

7.2.7 WAXS measurement.

The orientation observed in the sample was characterized by wide angle X ray scattering, WAXS. These experiments were conducted in the transmission mode using nickel filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) and a flat-film camera (Warhus). The X-ray beam was oriented directly perpendicular to the film. The sample-to-film distance was about 75mm and is calibrated by an unstretched PET film. The typical exposure time was 36 hours. Daubeny et al.[19] identified PET as having a triclinic cell structure with lattice constants: $a = 4.56 \text{ \AA}$, $b = 5.94 \text{ \AA}$, $c = 10.75 \text{ \AA}$, $\alpha = 98.5^\circ$, $\beta = 118^\circ$, $\gamma = 112^\circ$. The monoclinic unit cell parameters $a = 6.67 \text{ \AA}$, $b = 20.84 \text{ \AA}$, $c = 6.495 \text{ \AA}$, $\beta = 99.33^\circ$ were obtained by starting with the values given in the literature[20-22] for the α -form of isotactic-PP. The crystal reflections and their Bragg angles are given in Table 7.3 for both homopolymers.

Table 7.3: Experimental and calculated values (in degrees) of the Bragg angle (2θ) for different polyethylene terephthalate and isotactic polypropylene crystal reflections

Crystal reflections	2θ	
	Calculated	Experimental (± 0.02)
PET		
-1,1,1	21.31	21.39
0,1,0	17.53	17.49
0,-1,1	16.41	16.22
PP		
1,3,0	18.57	18.39
0,4,0	17.02	16.81
1,1,0	13.96	14.11

7.3 RESULTS AND DISCUSSION

7.3.1 Unstretched blend

7.3.1.1 Emulsification

The dependence of the dispersed phase size diameter as a function of the percentage of compatibilizer is shown for unstretched samples in Figures 7.2 a and b. It is important to point out that no significant skin-core effects and no orientation of the dispersed phase were observed in the cast web samples. The shape of the curves presented in Figure 7.2 are typical of an emulsification curve[23-25]. The addition of the copolymer causes a reduction of the dispersed phase size until saturation of the interface is achieved. At that point, a leveling off of the dispersed phase size is observed.

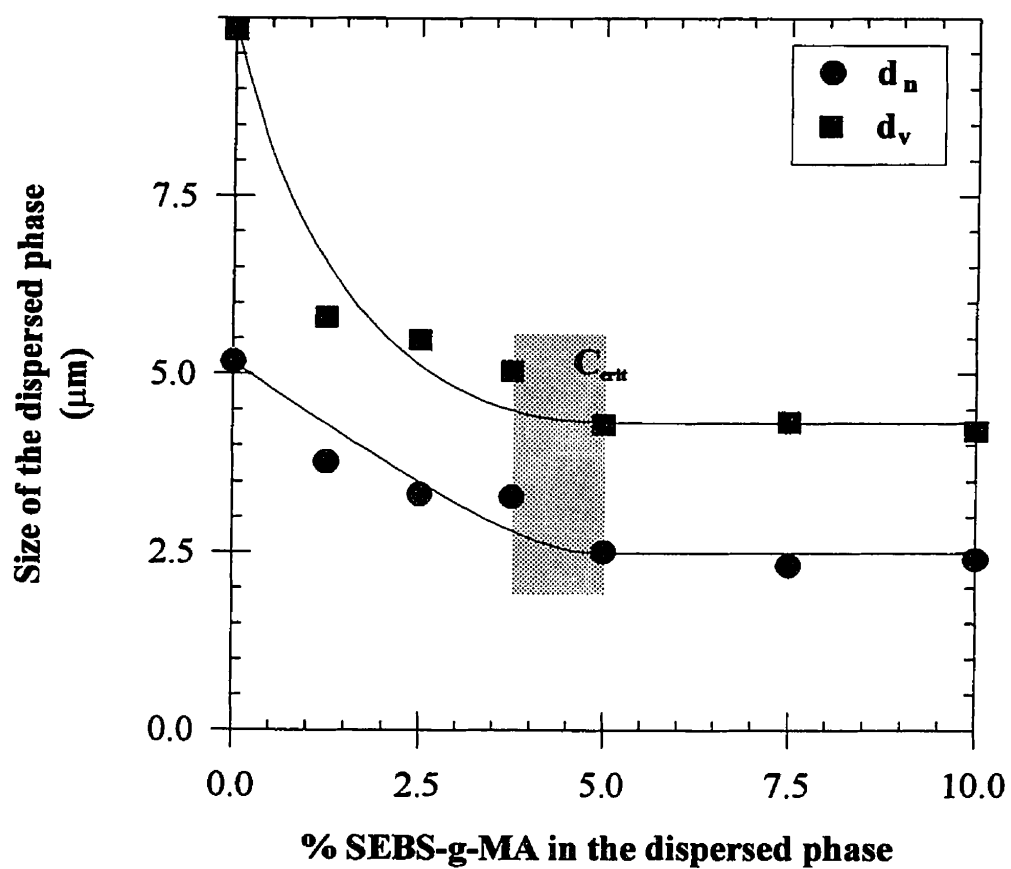


Figure 7.2.a: Emulsification curves for the 10/90 PP/PET blends. The concentration region for interfacial saturation is shaded.

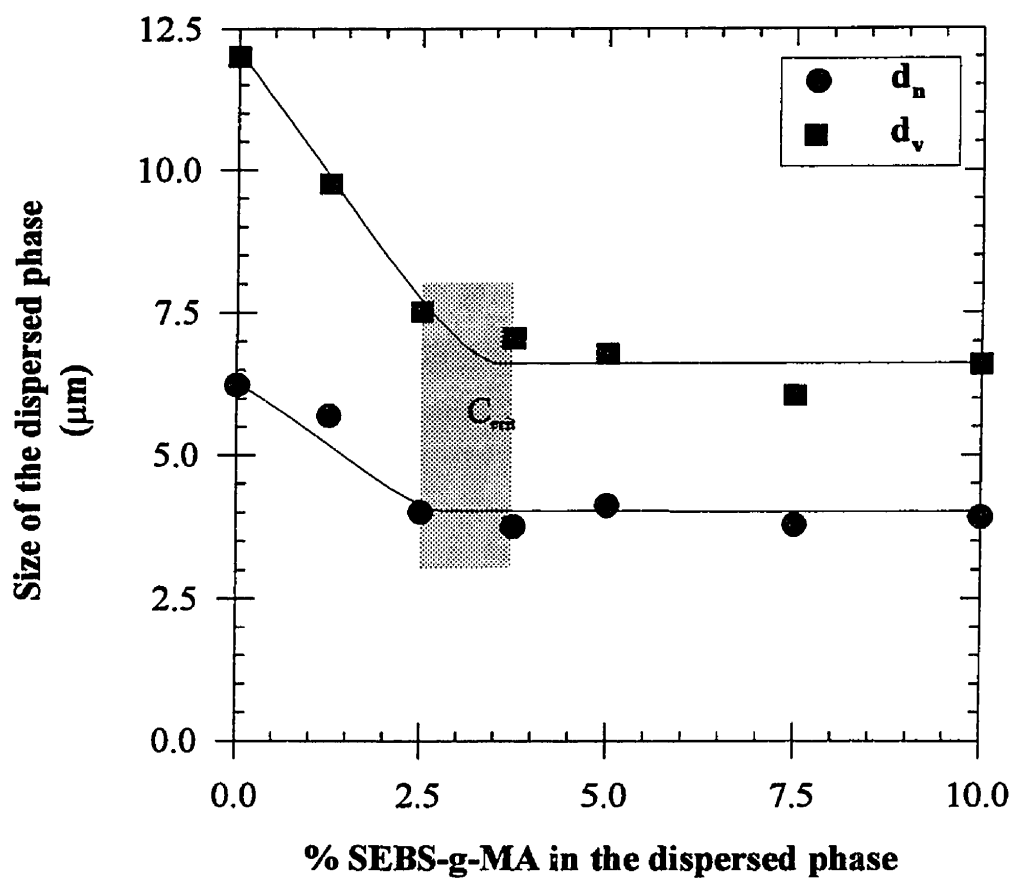


Figure 7.2.b: Emulsification curves for the 20/80 PP/PET blends. The concentration region for interfacial saturation is shaded.

For all blends (10% and 20% dispersed phase), the initial diameter, diameter at saturation, critical concentration, and the interfacial area per molecule ratio are given in Table 7.4.

Table 7.4 :Morphological characteristics of the PP/PET blends.

PP/PET	Initial d_v (μm)	Saturation d_v (μm)	Critical conc. %	Interfacial area per molecule (nm^2)
10/90	9.8	4.3	5	4.0
20/80	12.1	6.4	3.5	3.8

From Figure 7.2, it can be seen that the size of the dispersed phase is higher for the 20/80 blend than for the 10/90 blend. This is independent of the presence or absence of copolymer. In addition, the reduction of the dispersed phase size with copolymer is larger for the 10/90 blends. Rather than referring to a point of interfacial saturation, it is a better practice to refer to a region of interfacial modifier concentrations where interfacial saturation is achieved. By comparing the plateau values of both the d_v and d_n as determined via image analysis, it can be seen that the 10% system achieves interfacial saturation in the range of 3.7-5.0 % interfacial modifier whereas the 20% system achieves interfacial saturation in a lower range between 2.5-3.7 % interfacial modifier. In the latter case although equilibrium is achieved at 2.5% for the d_n , it is clear that at that same concentration the d_v has not quite achieved its plateau value. In order to understand the differences between the two emulsification curves, the interfacial area occupied per molecule of copolymer is calculated as described elsewhere[23-25]. The interfacial area calculation is made assuming all the modifier is at the interface which is highly unlikely in this type of reactive blend system. These areas therefore represent a lower limiting value. The calculated interfacial areas occupied per molecule are given in Table 7.4 and are similar for both the 10/90 and the

20/80 blends. This indicates that the variation in the steady state particle size and critical concentration are not likely due to enhanced micelle formation. Micelle formation generally results in artificially lower values of interfacial area occupied per molecule for higher concentrations of dispersed phase, as estimated from the emulsification curve[26].

The most probable reason why the dispersed phase diameters are higher for the 20/80 blend is that a flat rectangular die was used after twin-screw extrusion. This renders the process highly coalescence sensitive. In the die, in the absence of mixing, the time allowed for coalescence is significantly increased. For that reason, the coalescence process is really at the boundary between a dynamic and a quasi-static phenomenon and the latter has recently been suggested to be more difficult to prevent[27]. In the 20/80 blend, the copolymer is not able to prevent all the coalescence even once saturation of the interface is achieved. The importance of coalescence is confirmed by a previous study of the PET/PP blend by Lepers et al.[26] who found that, in a shear mixer, the dispersed phase size is decreased by a factor of 3.4 times when copolymer is added. In that case, it was possible to prevent almost all the coalescence by the addition of the copolymer. Nevertheless, in that study, the morphology development was studied in a dynamic mixing environment. The severity of coalescence in the present case is further confirmed by plotting the evolution of the dispersed phase size as a function of the dispersed phase concentration (Figure 7.3). That figure shows that the dispersed phase size increases with concentration whatever the concentration in compatibilizer. In contrast, other studies carried out under dynamic conditions in a brabender mixer have shown that an interfacial modifier can suppress coalescence phenomena over a large composition range[26,28,29].

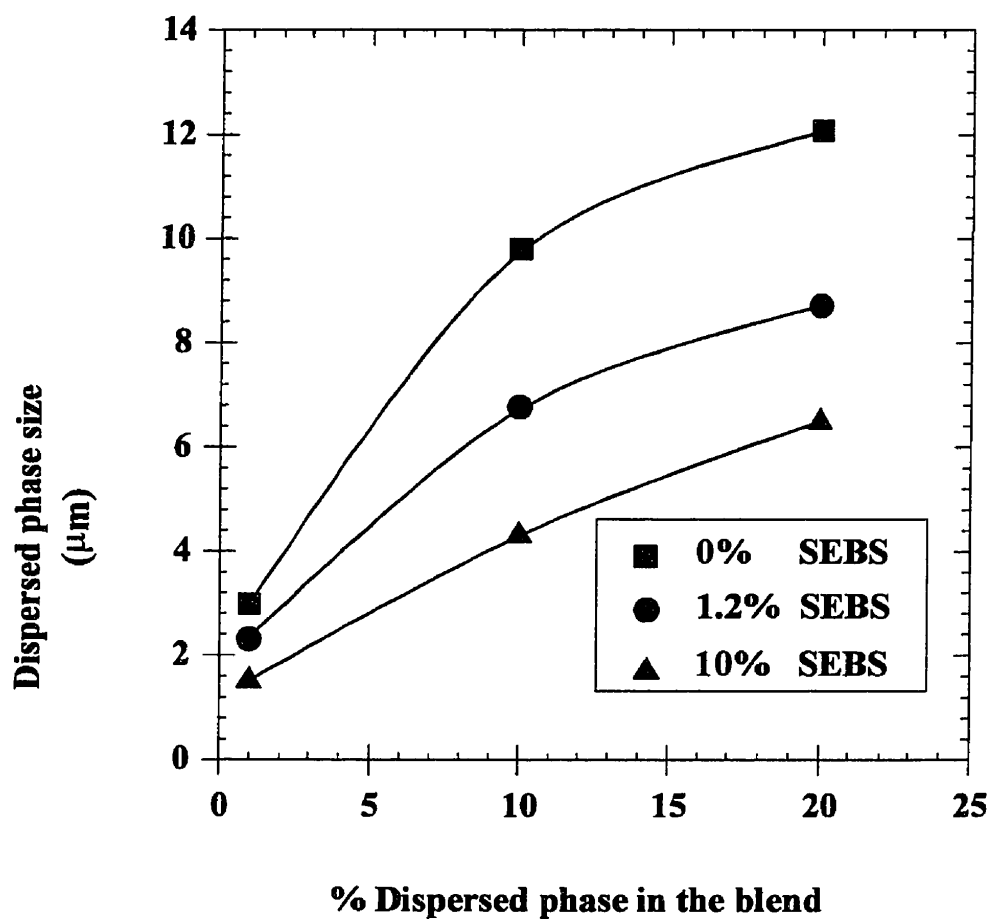


Figure 3: Dependence of the dispersed phase size as a function of the dispersed phase concentration.

7.3.1.2 Void Volume

The void volume for the unstretched blend system is essentially zero, indicating no significant level of decohesion exists around the dispersed phase particle.

7.3.1.3 Mechanical properties

Figures 7.4 and 7.5 illustrate the evolution of the Young's modulus and of the stress at break for the 10/90 and 20/80 unstretched blends as a function of the percentage of copolymer in the blend. No significant differences in the tensile mechanical properties between the two directions (machine and transverse) were observed. This indicates that the extrusion did not cause orientation in the samples.

In Figure 7.4, different tendencies may be observed. The addition of the PP in the matrix causes a decrease of the modulus due to the low modulus of the polypropylene compared with that of the PET. A sharp decrease of the modulus is observed with the addition of copolymer, essentially between 0% and 3.75% of compatibilizer. This decrease is caused by the elastomeric properties of this copolymer. In order to evaluate if there is adhesion between the matrix and the dispersed phase, a Kerner[30] model with a perfect adhesion has been used to estimate the Young's modulus for the blends containing 10% copolymer. These values are given in Table 7.1. The similarity of the calculated and the experimental values indicate that in the case of these unstretched blends containing 10% copolymer, the matrix and the dispersed phase demonstrate a high level of adhesion.

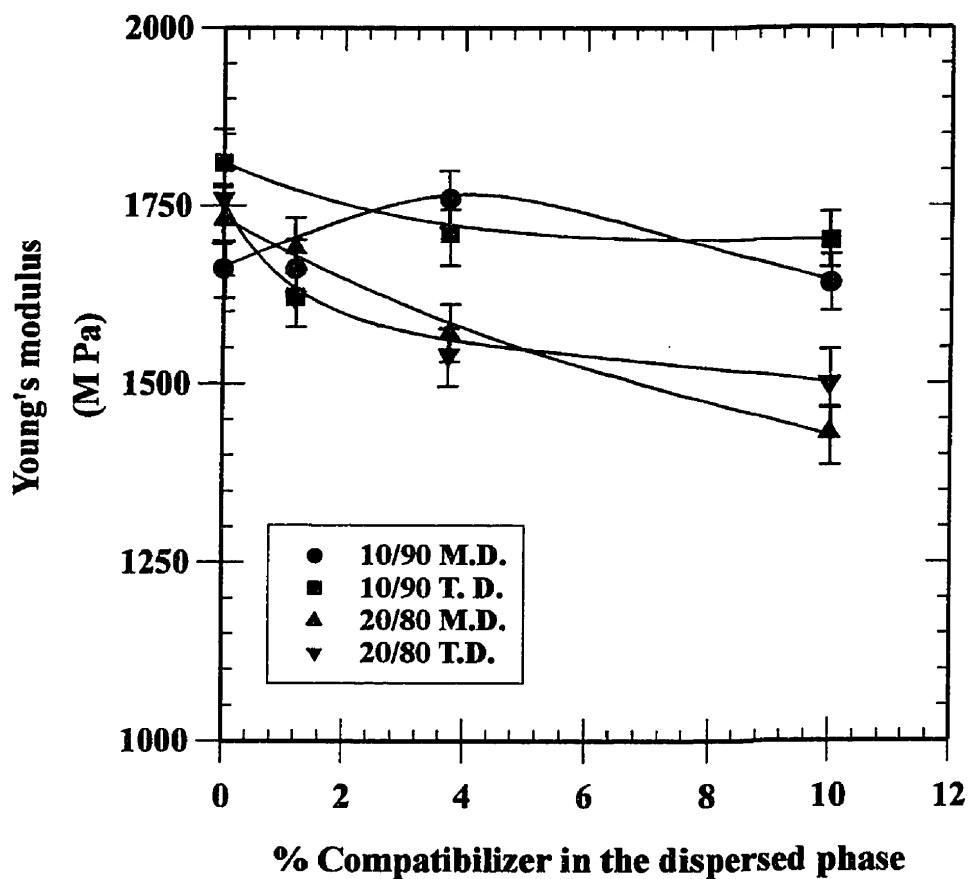


Figure 7.4: Young's modulus as a function of the % copolymer in the dispersed phase for the 10/90 and 20/80 PP/PET unstretched blends in the machine and transverse direction.

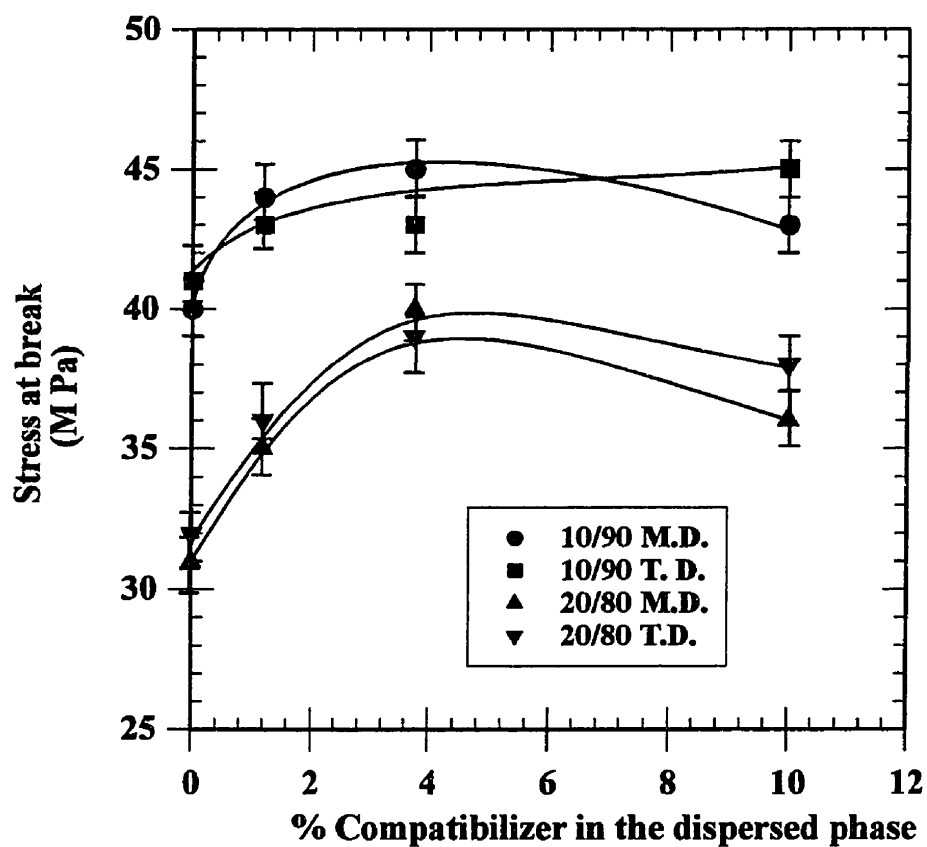


Figure 7.5: Stress at break as a function of the % copolymer in the dispersed phase for the 10/90 and 20/80 PP/PET unstretched blends in the machine and transverse direction.

7.3.2 Effect of biaxial stretching

7.3.2.1 Pure PET

Comparing Tables 7.1 and 7.2 show that the mechanical properties of the pure PET are significantly improved after biaxial stretching, as expected. Moreover, the Young's moduli are higher in the transverse direction than in the machine direction. This is in agreement with the hypothesis that the orientation due to the stretching is more significant in the second direction of stretching (TD)[2,3,8,9]. In Figure 7.6.a WAXS measurements on pure PET confirm that a preferential orientation appear in the MD and TD direction as demonstrated by an increase in the intensity at the poles and the equator in the (0,-1,1) reflection plane. However, since no annealing was carried out on the samples, the cristallinity is low and does not permit one to distinguish the difference between the MD and TD orientation as was done by Chang et al.[9]. As discussed in the introduction, the first step (MD stretching) creates a population of poorly formed crystallites which have their chain axis oriented preferentially along the MD. The TD draw disrupts the chain alignment in the MD, as well as shears and destroys partially strain-induced crystalline embryos, hence reforming a new local alignment in the TD as shown in the literature[2,3,8]. This alignment is responsible for the increased mechanical properties of the stretched PET (Table 7.2) as compared to the unstretched PET (Table 7.1).

7.3.2.2 Binary PET/PP blends.

The addition of a dispersed phase drastically changes the behavior of the biaxially stretched PET(Table 7.2). As observed for the unstretched samples, the presence of polypropylene results in a decrease of the tensile mechanical properties as compared to both pure PET as well as unstretched PET/PP(Table 7.2).

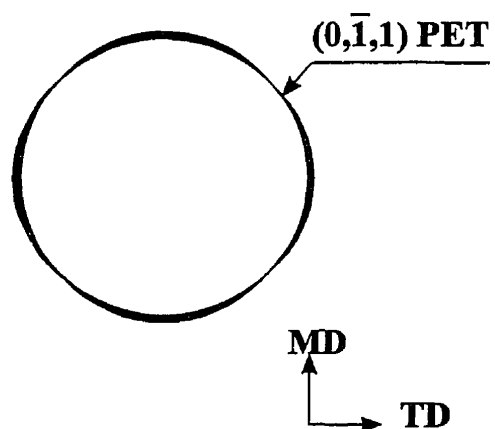
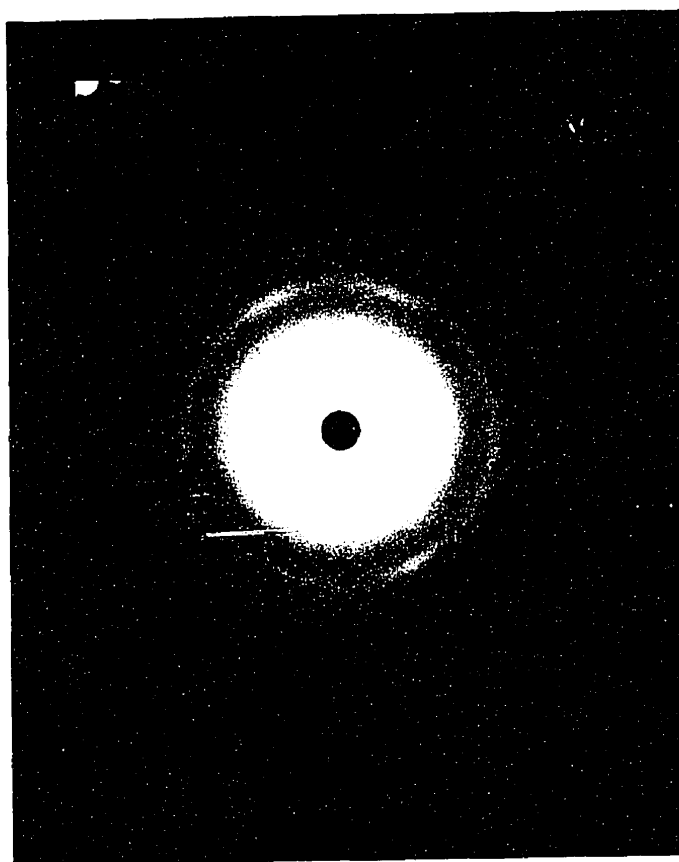


Figure 7.6.a: Film plate WAXS patterns of the as-drawn sequential films.
MD vertical and TD horizontal. Pure PET

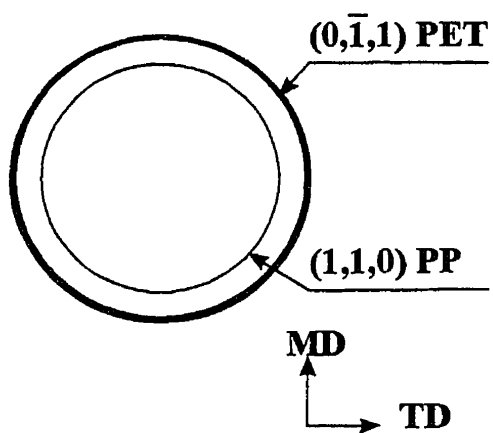
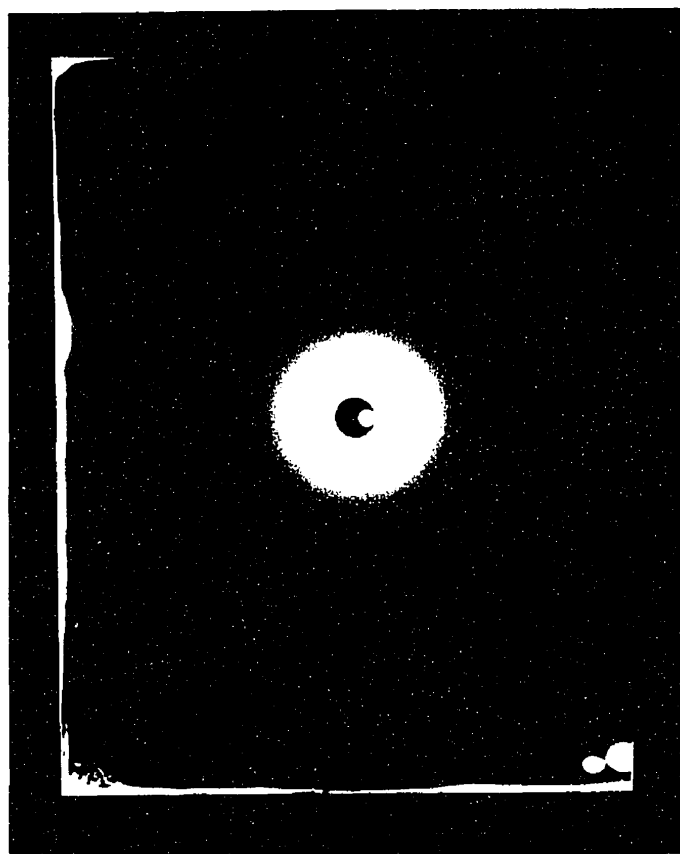


Figure 7.6.b: Film plate WAXS patterns of the as-drawn sequential films. MD vertical and TD horizontal. PP/PET (10/90) non-compatible.

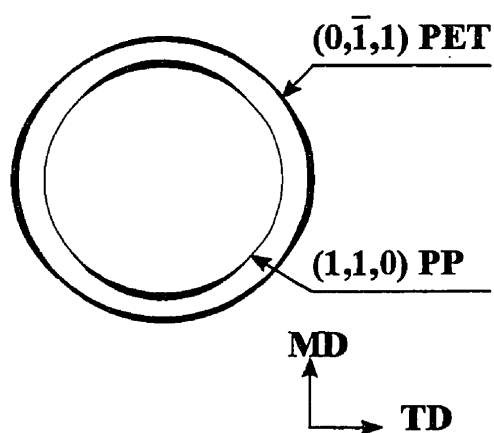
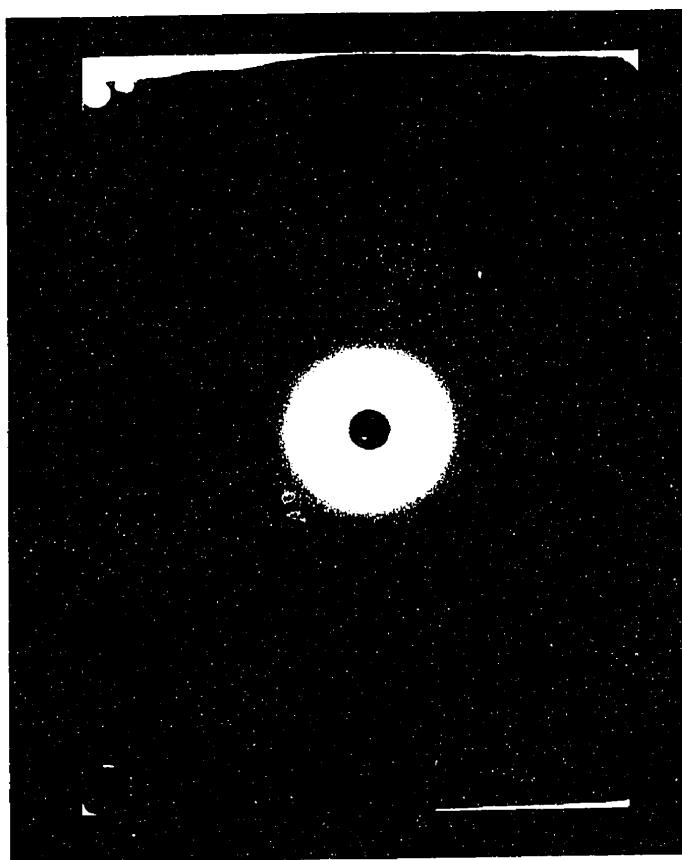


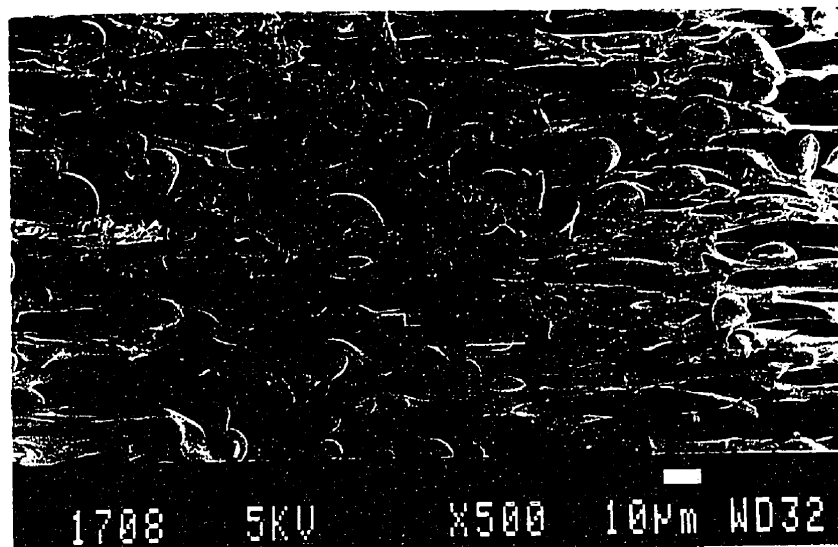
Figure 7.6.c: Film plate WAXS patterns of the as-drawn sequential films. MD vertical and TD horizontal. PP/PET (10/90) with 10% SEBS-g-MA in the PP

Increasing the amount of dispersed phase from 10 to 20% results in large decreases in the modulus and the stress at break. This decrease in the mechanical properties is much greater than can be accounted for by the simple presence of PP.

The morphology of a PP/PET (20/80) blend observed by SEM perpendicular to the TD direction is presented in Figure 7.7a. The morphology clearly shows that pronounced decohesion occurs at the interface. Observations performed perpendicular to the MD direction and on blends containing 10% PP yield the same results. Due to the poor adhesion, voids form around the dispersed phase during stretching. By measuring the apparent density of the samples, the volume of air which is contained in the voids can be approximated. Figure 7.8 presents the evolution of the void volume and of the interfacial area as a function of the concentration of dispersed PP phase for binary PP/PET blends. As shown in this figure, increasing the amount of dispersed phase results in a significant increase of the voids present in the samples directly related to the higher interfacial area at higher compositions.

In order to understand what is occurring during the stretching with respect to chain orientation, film plane WAXS patterns of the stretched PP/PET (10/90) blend are presented in Figure 7.6.b. A perfect ring is observed for the (0,-1,1) reflection plane of the PET and for the (1,1,0) reflection plane of the PP. This indicates that this material is highly isotropic. Some small orientation likely remains in the TD direction however, as reflected by the mechanical properties. The same observations were made for the PP/PET (20/80) blend.

a)



b)

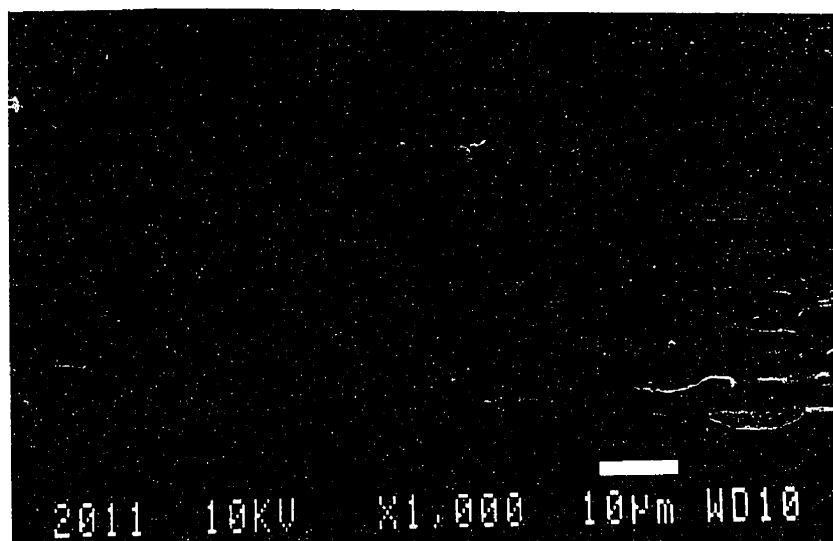


Figure 7.7: Morphology of the stretched blends. a) PP/PET (20/80) non-compatible (magnification 500x) b) PP/PET (20/80) with 10% SEBS-g-MA in the PP (magnification 1000x).

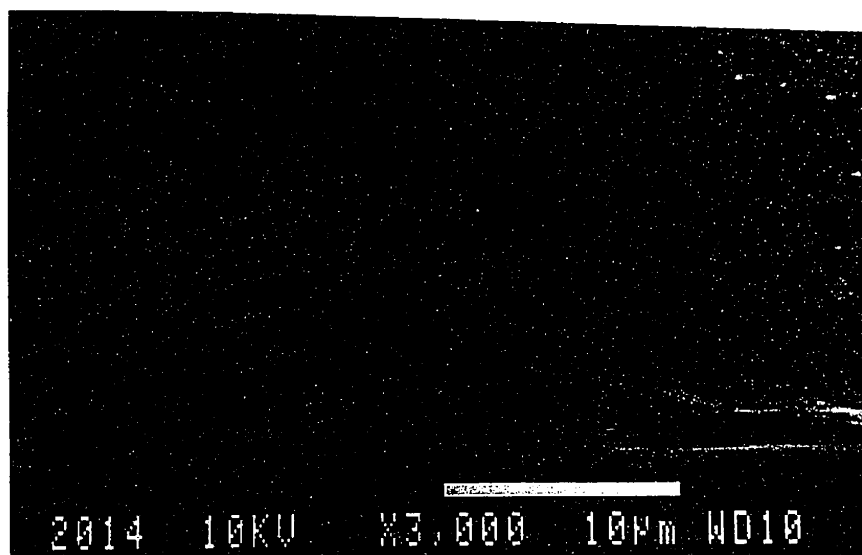


Figure 7.7.c: Morphology of the stretched blends. PP/PET (20/80) with 10% SEBS-g-MA in the PP (magnification 3000x).

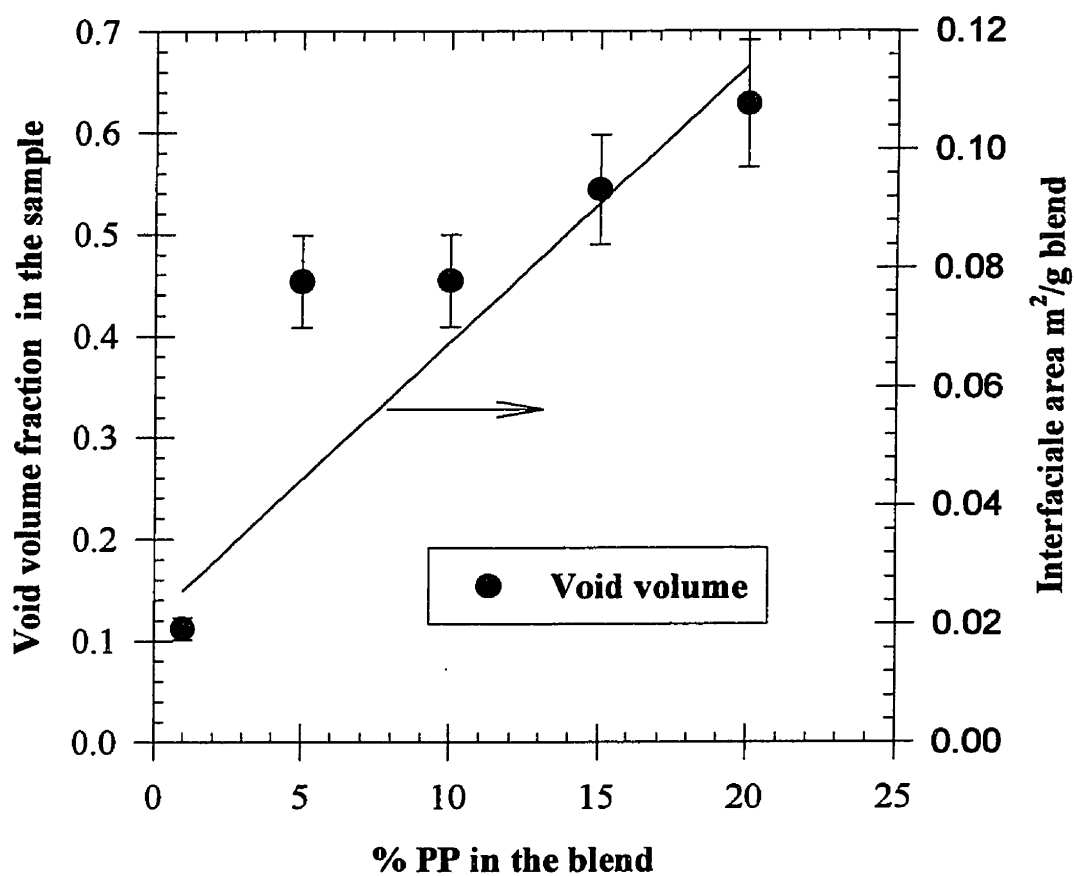


Figure 7.8: Void volume as a function of the dispersed phase composition for the uncompatibilized biaxially stretched blend samples. The solid line demonstrates the interfacial area dependance.

From the above observations on the biaxially stretched binary PP/PET blends, it is clear that the decohesion occurring during the stretching due to the poor adhesion does not permit the PET chains to effectively orient. The significantly diminished properties after biaxial stretching of the binary blend as compared to pure PET are thus due principally to decohesion phenomena and reduced PET chain orientation. In effect the dispersed phase is air.

7.3.2.3 Compatibilized PET/PP Blends

The dependence of the void volume as well as the modulus and stress at break as a function of the amount of copolymer in the minor phase are shown in Figures 7.9, 7.10 and 7.11 and in Table 7.2. In contrast with the results obtained for the unstretched blends, an increase in both modulus and stress at break is observed with copolymer concentration with values achieving a maximum value at particular levels of interfacial modifier. It appears that the 10%PP/PET blend attains maximum properties once 2.5% copolymer is added while the 20%PP/PET system attains its maximum values closer to levels of 4% of interfacial modifier. Moreover, the Young's moduli are higher in the transverse direction than in the machine direction as observed for the pure PET.

The morphology of the PET/PP (80/20) blend compatibilized with 10% SEBS-g-MA observed parallel to the MD direction is presented in Figure 7b and 7c. A first observation of this picture seems to indicate the presence of a flat surface but, after more careful examination, the dispersed phase was confirmed to be in the shape of elongated ellipsoids. Similar results were obtained for the 10%PP blend. No apparent decohesion was observed for any of these blends via SEM. A quantitative estimation of decohesion phenomena is presented for blends containing 10% and 20% as a function of copolymer concentration in Figure 9. This figure shows clearly that the addition of

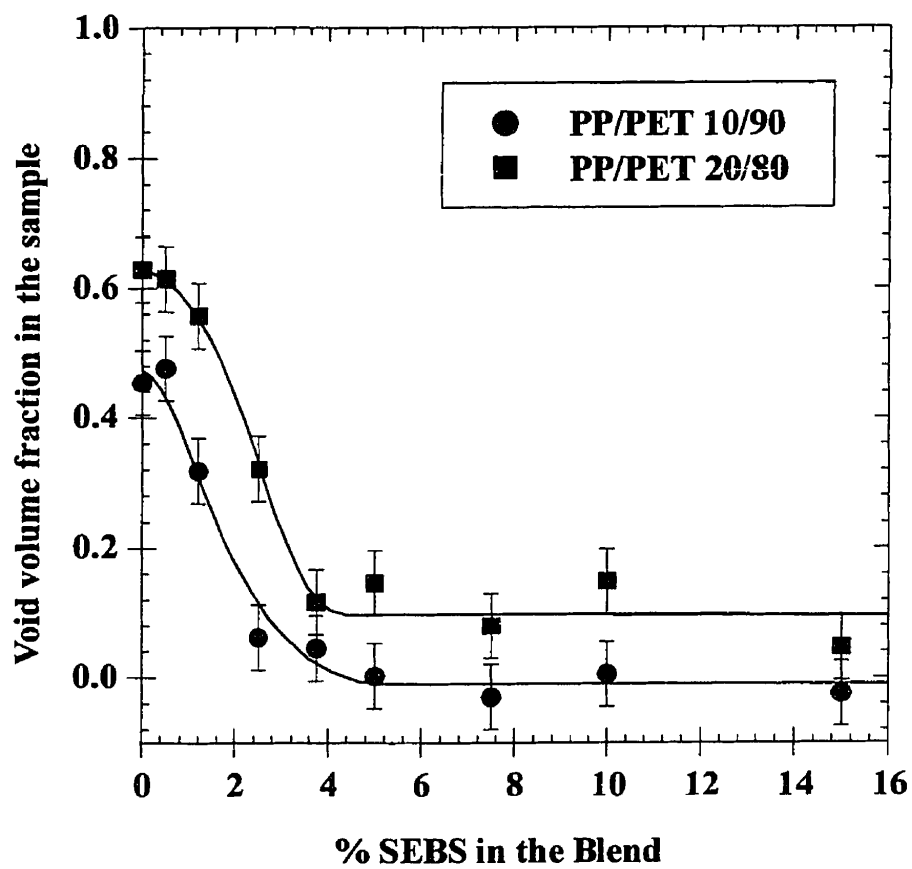


Figure 7.9: Void volume as a function of the % interfacial modifier in the 10/90 and 20/80 biaxially stretched blend.

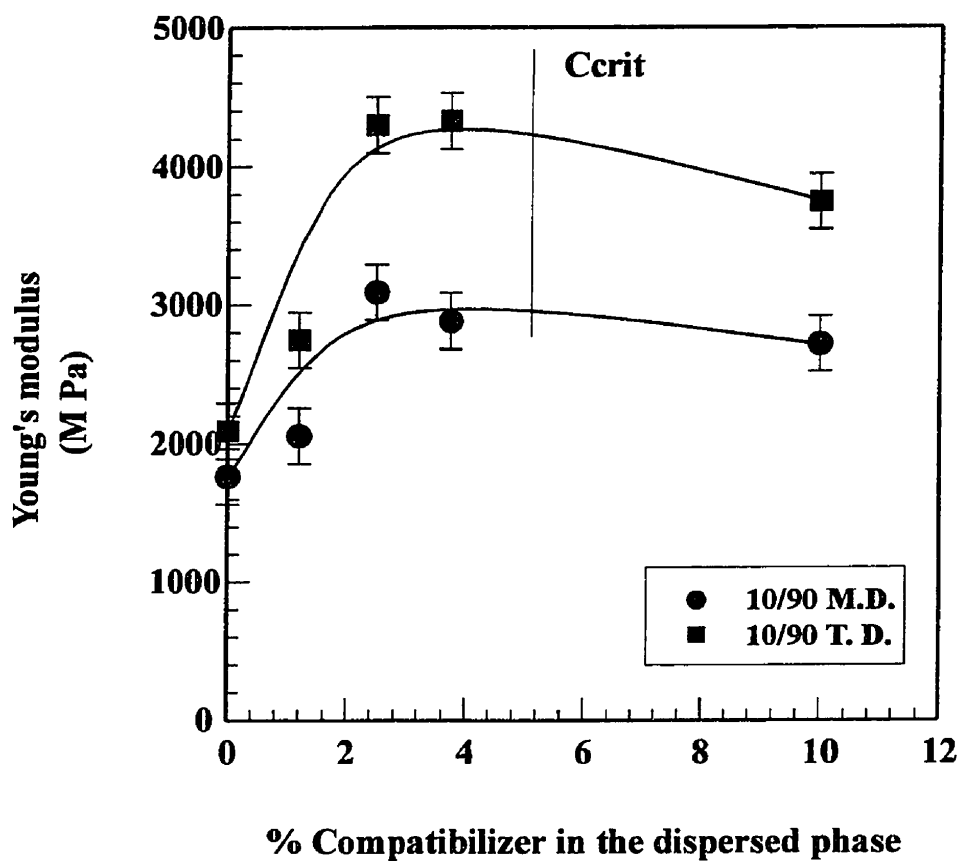


Figure 7.10.a: Young's modulus as a function of the % copolymer in the dispersed phase in the machine and transverse direction for the 10/90 PP/PET stretched blends. The critical concentration for interfacial saturation is shown.

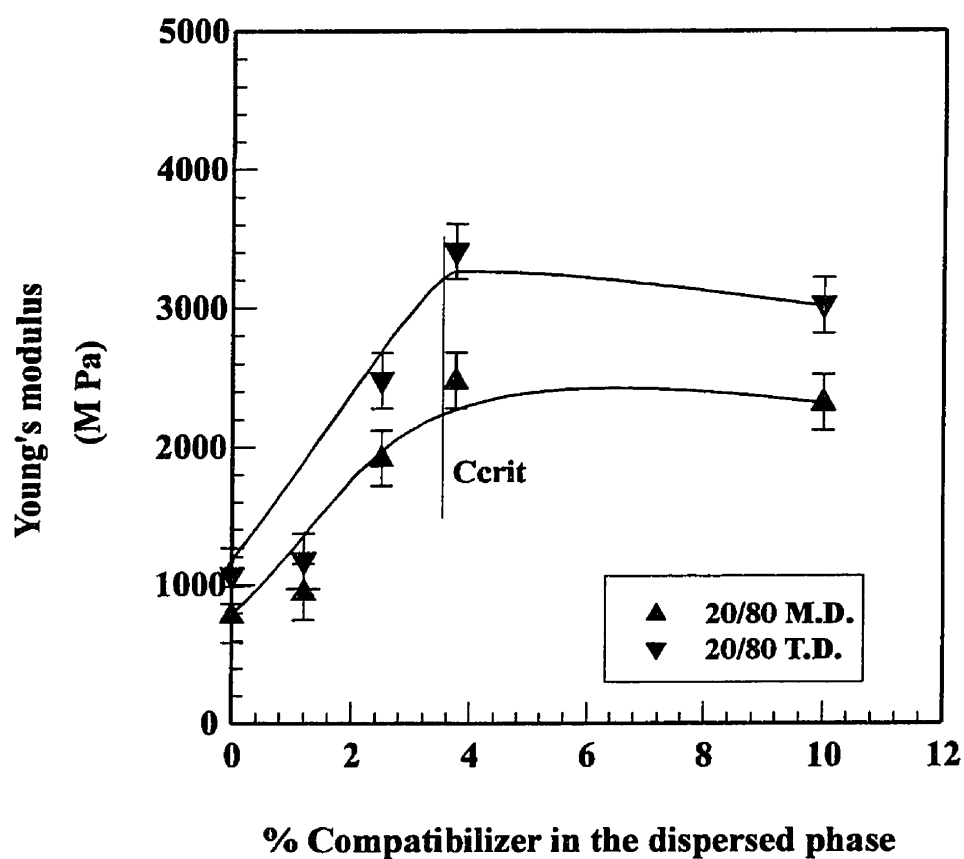


Figure 7.10.b: Young's modulus as a function of the % copolymer in the dispersed phase in the machine and transverse direction for the 20/80 PP/PET stretched blends. The critical concentration for interfacial saturation is shown.

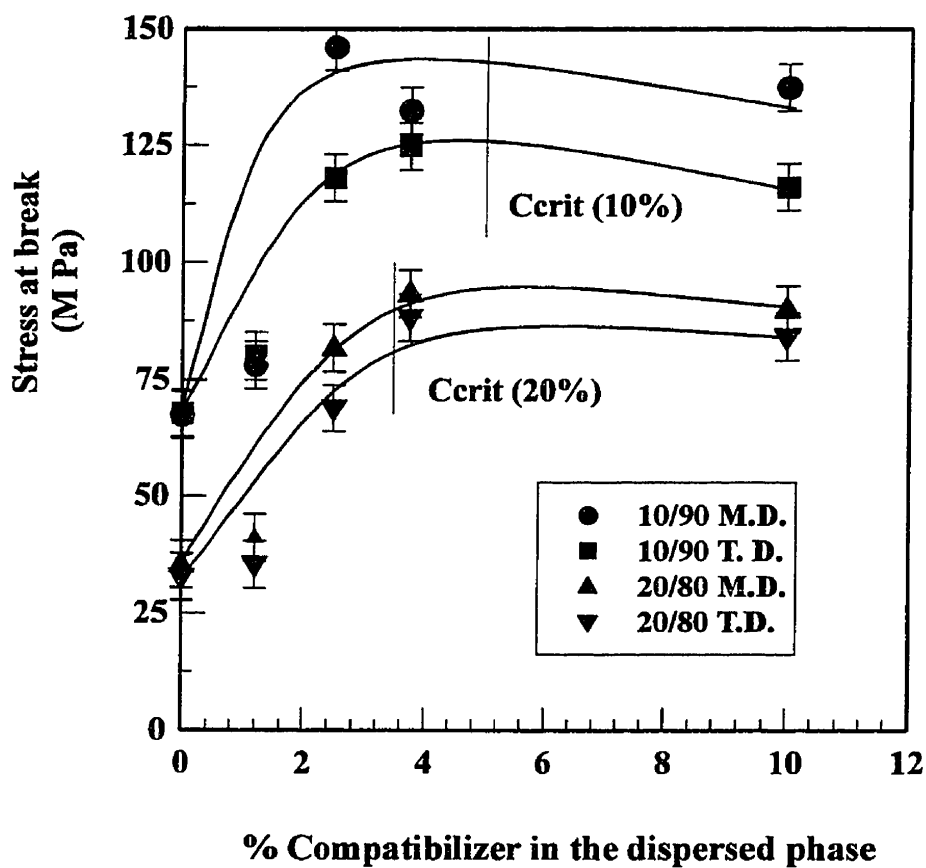


Figure 7.11: Stress at break as a function of the % copolymer in the dispersed phase in the machine and transverse direction for the 10/90 and 20/80 PP/PET stretched blends. The critical concentration for interfacial saturation is shown.

the copolymer results in a decrease of the void volume appearing in the samples during stretching. It is interesting to note that the void volume is reduced to zero after addition of the interfacial modifier in the case of the 10/90 PP/PET blend, but that a low level of residual voiding remains in the 20% blend even after addition of significant levels of interfacial modifier. Furthermore the minimum void volume is achieved at a level of 4% copolymer concentration for the 20/80 blend and at about 5% copolymer concentration for the 10/90 blend. Both these values correspond closely to the critical concentration zones for interfacial saturation presented in the emulsification curve in Figure 7.2. In fact the dependance of the emulsification and void volume curves are very similar to one another. The non-zero void volume value for the 20/80 PP/PET blend is not likely due to a difference in the structure of the interface since as mentioned previously the area occupied per modifier molecule as calculated from the emulsification curve is identical in both cases. A possible explanation may be that the higher steady state dispersed phase size for the 20% blend results in a somewhat higher concentration of stresses at the interface during stretching resulting in some low levels of voiding.

In order to study the effect of the copolymer on the orientation, the film plane WAXS patterns of the stretched PET/PP (90/10)blend compatibilized with 10% SEBS is presented in Figure 7.6.c. The (0,-1,1) reflection plane of the PET is a ring having maximum intensity at the equator (TD direction) and at the poles (MD direction). This is an indication that the PET matrix has recovered a certain level of orientation compared with the uncompatibilized blend. Nevertheless, this orientation is less than that of the pure PET as demonstrated by both the mechanical properties and the WAXS patterns. In addition, the (1,1,0) reflection plane of the PP showed that the stretching has also induced an orientation of the dispersed phase. The orientation of the PP is pronounced in the MD direction because the first stretching (MD) is carried out at lower temperature than the second (TD). The stretching of the PP is accomplished more easily than the stretching of the PET. This

is due in part to their relative modulus (Table 7.1) and also because the stretching temperatures are within the same range as the glass transition temperature of the polyester (70°C/80°C), but are about 100°C higher than the glass transition temperature of the PP(-10°C/-20°C).

7.3.3 Relationship between the state of the interface and mechanical properties

Biaxial stretching of uncompatibilized blends renders the mechanical properties highly sensitive to the interface due to interfacial decohesion. In melt processed, unstretched blends, the properties most sensitive to the state of the interface are high strain properties such as impact strength and elongation at break. In the case of biaxial stretching, even a low deformation property, such as the Young's modulus, is drastically increased by the addition of an interfacial modifier.

Using the apparent density study combined with the emulsification curve, it is possible to evaluate the importance of both interfacial voiding and interfacial saturation on the mechanical properties. As mentioned before there is a close correspondance between the interfacial voiding dependance and the emulsification curve. From Figures 7.10 and 7.11, it is interesting to note that the 10%PP/90%PET blend attains its maximum in Young's modulus and stress at break at values clearly below the critical concentration for saturation of the interface (Figure 7.2). This indicates that once the level of decohesion has been significantly diminished, saturation of the interface is not a necessary requirement for improvement of those particular properties. In contrast, the 20%PP/80%PET blend attains its maximum in Young's modulus and stress at break at values of the modifier closely related to its critical concentration for saturation of the interface. As was mentioned earlier, despite the fact that the interface is saturated with copolymer, a residual void volume remains after biaxial stretching of the 20%PP/80%PET blend even at high levels of

interfacial modifier (Figure 7.9). Likely, in order to compensate for this effect, a higher level of interfacial modifier is required to achieve the maximum in mechanical properties for that system. In any case it is evident from the 10%PP/90%PET data that interfacial saturation is not a necessary requirement to arrive at values of maximum modulus and strain at break. This behavior is in contrast to previous studies[31,34-36] on melt processed unstretched blends where fragile to ductile transitions in impact strength were found to be closely related to the critical concentration of modifier required for interfacial saturation.

The mechanical properties of the 20% system systematically displays lower values than the 10% blend. This difference is essentially related to two sources. Firstly, the presence of the PP in the blend causes a decrease of the modulus as shown for the unstretched blend. Secondly, at all levels of copolymer addition a higher level of interfacial voiding is observed for the 20% blend.

7.4 Conclusions

In this study, the effect of an SEBS-g-MA interfacial modifier on the interface, molecular orientation and properties of a biaxially stretched PP/PET blend has been studied. The state of the interface was characterized through the use of the emulsification curve, which yields the quantity of interfacial modifier necessary for interfacial saturation, as well as by apparent density measurements which quantified the level of interfacial voiding. In this way relationships were established between the state of the interface, molecular orientation as measured by WAXS and the mechanical properties of these blends.

In the pure PET, the stretching yields an improvement of the properties by inducing an orientation of the polymer chains, as expected. The addition of an immiscible second polymer (PP) decreases this orientation and substantially diminishes the mechanical

properties. The decrease in properties is attributed to both the reduced orientation as well as the development of interfacial voids during the stretching. It is the development of voids during stretching which inhibit a preferential orientation of the polymer chains. When an interfacial modifier, SEBS-g-MA, is added to the blends, it improves the interfacial adhesion and decreases the void volume present in the blends. The lower limiting void volume value was achieved at a modifier concentration closely related to the saturation of the interface from the morphological emulsification curve. This reduction in voiding with addition of modifier allows a certain level of orientation to be recovered both of which increase the properties compared with the uncompatibilized blend. It is shown for the case of the 10/90 PP/PET blend that the maximum plateau in modulus and stress at break as a function of interfacial modifier content are achieved at concentration values well below interfacial saturation. In unstretched blends, only high deformation properties such as elongation at break or impact properties are dramatically modified by the addition of a compatibilizer. In biaxially stretched systems, since the addition of the interfacial modifier results in decreased interfacial voiding as well as increased chain orientation, even low deformation properties such as the Young's modulus exhibit substantial improvements (three fold increase in the case of the 20/80 PP/PET blend).

ACKNOWLEDGMENTS

This work was made possible by financial support from the Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M), St. Paul, Minnesota and by the "Fonds pour la formation de chercheurs et l'aide à la recherche" (FCAR) through a scholarship to J-C. Lepers. The authors acknowledge Drs. Ron Tabar and David .T. Okamoto of 3M, St. Paul, for fruitful discussions and assistance. The authors also acknowledge Professor François Brisse who provided the opportunity to perform the WAXS measurements in the Chemistry

Departement of the University of Montreal and Dr. Michel Simard for his availability, helpful discussions and assistance with the WAXS measurements.

7.6 References and notes

1. Faisant de Champchesnel, J.B.; Bower, D.I.; Ward, I.M.; Tassin, J.F. and Lorentz, G., *Polymer*, **34**, 3763, (1993).
2. Gohil, R. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 925, (1994).
3. Gohil, R. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1649, (1993).
4. J. Petermann, and U. Rieck, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **35**, 279, (1987).
5. P.N. Peszkin, J. M. Schultz, and J. S. Lin, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **24**, 2591, (1986).
6. V.B. Gupta and S. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1897, (1981).
7. R. Huisman and H. M. Heuvel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 595, (1989).
8. Gohil, R. M. and Salem, R.H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1989, (1993).
9. Chang, H.; Schultz, J.M. and Gohil, R.M., *J. Macromol. Sci. - Phys B*, **32**, 99, (1993).
10. Gordon D.H., Duckett R.A., and Ward I.M., *Polymer*, **35**, 2555, (1994).
11. Buckley, C.P. and Salem, D.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1707, (1990).
12. Buckley, C.P. and Salem, D.R., *Polymer*, **28**, 69, (1987).
13. Sambaru, P. and Jabarin, S.A., *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 827, (1993).
14. Gopalakrishnan, R.; Schultz, J.M. and Gohil, R. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 749, (1995).
15. Carté, T. L. and Moet A. *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 611, (1993).
16. J.-C. Lepers, B. D. Favis, and R. J. Tabar, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **35**, 2271, (1997).
17. Favis, B.D.; Chalifoux, J.P., *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1591, (1987).

18. Saltikov, S.A., *Proc 2nd Int. Cong. for Stereology*; H. Elias: New York; (1967).
19. Dauberny R.D., Bunn C.W., and Brawn C.D., *Proc. Roy. Soc.***226A**, 531, (1954).
20. Burke P.E., Weatherly G.C., and Woodhams R.T., *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 518, (1987).
21. Tate K.R., Perrin A.R., and Woodhams R.T., *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1264, (1988).
22. Krigbaum, W.R., and Roe R.J., *J. Chem. Phys*, **41**, 737, (1964).
23. Favis B.D., *Polymer*, **35**, 1552, (1994)
24. Matos M., Favis B.D. and Lomellini P., *Polymer*, **36**, 3899, (1995).
25. Cigana P., Favis B.D. and Jérôme R., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **34**, 1691,(1996).
26. Cigana P. and Favis, B.D.,*Polymer*, **39**, 3373, (1998).
27. Macosko C. W., Guégan P., Khandpur A.K., Nakayama A., Marechal P., and Inoue T.,*Macromolecules*, **29**, 5590, (1996).
28. Willis J.M., Favis B.D. and Lunt J., *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1073, (1990).
29. Favis B.D., Cigana P., Matos M and Tremblay A., *Can. J. Chem. Eng.*, **75**, 273, (1997).
30. Kerner, E.H. *Proc. Phys. Soc.*, 69B, **808**, (1956).
34. Cigana P., Favis B.D., Albert C., and Vu-Khanh T., *Macromolecules.*, **30**, 4163,(1997).
35. Lacasse C and Favis B.D. *Polymer*, (submitted).
36. Polizu S., Favis B.D. and VuKhanh T., *Macromolecules*, (submitted).

CHAPITRE VIII

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

En étudiant la morphologie et l'interface dans des mélanges polymères compatibilisés, les rôles respectifs de la tension interfaciale et de la coalescence sur la taille de la phase dispersée ont été établis. Les mélanges utilisés étaient, d'une part le système polypropylène (PP)/polyéthylène téréphtalate (PET) et, d'autre part le système copolymère d'éthylène et propylène (EPR)/polystyrène (PS). Afin d'étudier l'influence des modifications de l'interface sur la morphologie et la tension intrfaciale, des copolymères ont été ajoutés aux mélanges. Les copolymères utilisés pour émulsifier ces systèmes sont respectivement un copolymère tribloc poly(styrène-butadiène hydrogéné-styrène) greffé par de l'anhydride maléïque SEBS-g-AM (copolymère réactif) et un copolymère dibloc poly(styrène-butadiène hydrogéné).

La tension interfaciale a été mesurée par la méthode du fil cassant basée sur une analyse théorique de Tomotika; celle-ci a été initialement développée pour des fluides newtoniens. Dans un premier temps, afin d'établir l'adéquation de cette méthode de mesure, la technique du fil cassant a été comparée avec la technique de la goutte sessile pour le système PP/PET. Il a été montré que la technique du fil cassant est adéquate pour mesurer la tension interfaciale entre deux polymères à l'état fondu. Il a aussi été montré qu'un copolymère SEBS-g-2 %AM est capable de diminuer cette tension interfaciale.

La morphologie dans les mélanges PP/PET 1/99 et 10/99 en présence du copolymère a ensuite été étudiée et cette étude a montré que le SEBS-g-2 %AM est capable d'émulsifier un mélange de PP et de PET. Ceci a été observé par la chute de la taille de la phase dispersée dans des mélanges PP/PET 1/99 et 10/90. La chute de la taille de la phase dispersée dans le système 1 % a été attribuée uniquement à la diminution de la tension

interfaciale. Dans le cas du mélange PP/PET 10/90, cette chute a été attribuée à la combinaison de la chute de la tension interfaciale et de la suppression partielle de la coalescence. En comparant ces deux courbes, le rôle de la coalescence sur la morphologie du mélange a été estimée.

De plus, en comparant la diminution de la taille de la phase dispersée dans le mélange dilué et la diminution de la tension interfaciale, il a été montré qu'en absence de coalescence il existait une relation directe entre ces deux paramètres. Ceci a été attribué au fait que dans le présent travail les mélanges ont été produits dans un malaxeur interne développant principalement un cisaillement simple.

Par la suite, en étudiant le mélange PP/PET émulsifié à différents degrés par des copolymères de SEBS greffés avec plusieurs concentrations d'anhydride maléïque, il a été possible d'approfondir la compréhension du rôle de la tension interfaciale et de la coalescence sur la taille de la phase dispersée. Il a d'abord été montré que dans le SEBS-g-AM, le bloc styrène ne semble jouer aucun rôle. Une concentration seuil de 1 % a été nécessaire afin que le copolymère puisse être efficace dans la compatibilisation du mélange PP/PET. En deçà de cette concentration, la probabilité de réaction entre l'anhydride maléïque et les groupements hydroxyls de PET est trop faible. Une concentration optimale d'anhydride maléïque greffé sur le SEBS a été obtenue pour une concentration de 2 %. L'augmentation de la concentration en anhydride au delà de cette concentration va engendrer des problèmes liés à l'encombrement stérique des chaînes de PET greffées sur le copolymère, diminuant l'efficacité de ce dernier.

L'étude de l'efficacité de ces différents copolymères basée sur la méthode utilisée précédemment a montré que lorsque la concentration d'anhydride maléïque est augmentée de 1 % à 2 %, la coalescence résiduelle dans le mélange diminue ainsi que la tension

interfaciale. Ces deux phénomènes se sont produits de manière simultanée. Afin d'approfondir la compréhension de la manière dont ces phénomènes s'établissent lorsque le copolymère est ajouté, une étude détaillée de la morphologie des mélanges PP/PET 1/99 et 10/99 avant saturation a été effectuée. Il a pu être constaté que lorsque le copolymère était ajouté au mélange, la suppression de la coalescence ainsi que la diminution de la tension interfaciale se faisaient graduellement avec l'augmentation de la concentration de celui-ci. Il a fallu attendre la saturation complète de l'interface pour atteindre le niveau maximal de suppression de la coalescence et de diminution de la tension interfaciale.

Une comparaison des données de morphologie et de tension interfaciale avec le modèle rhéologique de Lee et Park a été effectuée. Dans ce modèle, le paramètre c_1 caractérise la coalescence. Il a pu être constaté que ce paramètre possède réellement un sens physique relié à la coalescence. Les niveaux de coalescence résiduels obtenus avec les différents copolymères ont pu être correctement décrits par ce paramètre.

Afin de vérifier si les observations précédentes faites sur le mélange PP/PET compatibilisés par un copolymère réactif étaient applicables pour d'autres mélanges, l'effet de l'addition de copolymères diblocs SEB sur la morphologie et la tension interfaciale dans un mélange EPR/PS a été étudié. Les copolymères ont diminué la taille de la phase dispersée et la tension interfaciale entre le EPR et le PS. Le copolymère asymétrique semblait diminuer de manière plus importante la tension interfaciale que le copolymère symétrique, cependant, les différences trouvées se situaient dans la marge d'erreur. Les théories thermodynamiques ont décrit correctement l'allure de cette diminution; cependant, un décalage très important a été trouvé entre les concentrations auxquelles la tension interfaciale était supposée diminuer, et celles auxquelles elle a réellement été diminuée. La cinétique de diffusion des copolymères dans le mélange est responsable de ces différences et empêchent qu'un équilibre thermodynamique entre la concentration de copolymère dans

la matrice et à l'interface puisse s'établir. Il semble aussi qu'étant donné ces problèmes de diffusion dans les polymères, la mesure de la tension interfaciale en présence de copolymères est relativement difficile à obtenir et seule la valeur obtenue à saturation (au plateau) doit être prise en compte. De plus, il semble que la théorie surestime l'effet de la masse moléculaire sur l'efficacité du copolymère dans la gamme des masses moléculaires étudiée dans cette étude.

Finalement, une comparaison du pouvoir émulsifiant de copolymères (symétrique ou non) a montré que le copolymère symétrique, dont le bloc de même nature que la matrice est le plus long, est plus efficace pour diminuer la coalescence dans le mélange EPR/PS. Ce phénomène a été attribué au fait que lors de la coalescence, la formation d'une carapace de copolymère autour de la phase dispersée va défavoriser celle-ci. Cette carapace est constituée des blocs de PS du copolymères. Plus le bloc sera important, plus la carapace sera large et sera efficace dans la diminution de la coalescence.

Pour terminer ce travail, les relations entre la saturation de l'interface et certaines propriétés mécaniques ont été étudiées. Le système utilisé était le mélange PP/PET compatibilisé à l'aide du SEBS-g-2%AM et mis en oeuvre sur extrudeuse. Les échantillons extrudés ont été ensuite étirés biaxialement. Les propriétés mécaniques en traction du mélange ont été légèrement modifiées par l'addition du compatibilisant.

Les propriétés mécaniques en traction des mélanges étirés biaxialement ont été très fortement modifiées par l'addition du compatibilisant. Lorsque le PET pur a été étiré, une orientation moléculaire est apparue dans les deux directions de l'étirement augmentant les propriétés en traction du matériau. Lorsqu'une phase dispersée (PP) a été rajoutée, une décohésion entre les deux phases est apparue lors de l'étirage, menant à la formation de vides dans le mélange. Ceux-ci ont fortement diminués les propriétés du mélange car le

matériau obtenu n'était plus homogène. De plus, lors de l'apparition de ces vides, les chaînes de la matrice de PET ont pu se relaxer, ou du moins ont subi un étirage plus faible. Ceci diminuera l'orientation de la matrice. En contre-partie, lorsque le copolymère a été ajouté, une adhésion est apparue entre la matrice et la phase dispersée et l'interface a résisté à l'étirage sans se briser. Dès lors, les chaînes de PET ont retrouvé un niveau d'orientation important. Une relation directe a été trouvée entre l'adhésion dans le système (caractérisée par la quantité d'air dans le mélange) et l'état de saturation de l'interface (caractérisé par la taille de la phase dispersée). Dans le système 10/90 PP/PET, il a été observé que même avant saturation de l'interface, les propriétés mécaniques atteignaient leurs valeurs maximales. Par contre, dans le système 20/80, les propriétés n'ont pas atteint leurs valeurs maximales avant la saturation de l'interface; pour ces derniers, il a été montré que même à saturation de l'interface, la suppression de la totalité des volumes d'air dans le mélange n'a pas pu être atteinte.

Généralement, seule les propriétés mécaniques à hautes déformations sont influencées par l'état de l'interface. Cette étude a montré que l'étirage biaxial rend des propriétés mécaniques de faibles déformations telles que le module de traction sensibles à l'état de l'interface.

Afin de poursuivre ce travail, différentes recommandations peuvent être faites. Tout d'abord, dans le but de faciliter la migration du copolymère à l'interface, les échantillons pour le fil cassant pourraient être produits par coextrusion (Chapleau *et al.*, 1995). Dans ce procédé le fil serait coextrudé dans une matrice contenant du copolymère. Pour poursuivre, il serait intéressant d'étudier l'effet d'un copolymère sur la tension interfaciale dans un mélange de faible masse moléculaire afin de valider les mesures avec les théories thermodynamiques. En augmentant progressivement la masse moléculaire du copolymère, il sera possible de déterminer l'effet de celle-ci sur la diminution de la tension interfaciale.

On pourra aussi déterminer à partir de quelle valeur la masse moléculaire n'influence plus l'efficacité du copolymère

Concernant les rôles respectifs de la tension interfaciale et de la coalescence sur des mélanges polymères, il serait intéressant de travailler avec différents systèmes. En travaillant avec des mélanges hautement ou faiblement immiscible, on pourra déterminer pour ces deux cas si, lors de la compatibilisation, la tension interfaciale et la coalescence auront la même importance.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, il serait intéressant d'étudier la résistance au choc des échantillons afin de comparer ceux-ci avec les propriétés des échantillons étirés biaxialement.

CHAPITRE IX

BIBLIOGRAPHIE

ANASTASIADIS, S.H., GRANCAZ, I. ET KOBERSTEIN, J.T. (1988). Interfacial tension of immiscible polymer blends: temperature and molecular weight dependence. Macromolecules, **21**, 2980-2987.

ANASTASIADIS, S.H., GRANCAZ, I. ET KOBERSTEIN, J.T. (1989). Compatibilizing effect of block copolymers added to the polymer/polymer interface. Macromolecules, **22**, 1449-1453.

BARLOW, J.W. ET PAUL, D.R. (1984). Mechanical compatibilization of immiscible blends. Polymer Engineering and Science, **24**, 525-534.

BASHFORTH, S. ET ADAMS, J.C. (1892). An Attempt to Test the Theory of Capillary Action, Cambridge University Press and Deighton Bell and Company, London, 1-45.

BATAILLE, P., BOISSÉ, S. ET SCHREIBER, H.P. (1987). Mechanical properties and permeability of polypropylene and poly(ethylene terephthalate) mixtures. Polymer Engineering and Science, **27**, 622-626.

BENTLEY, B.J., STONE, H.A. ET LEAL, L.G. (1989). Relaxation and break up of an initially extended drop in an otherwise quiescent fluid. Journal of Fluid Mechanics, **198**, 399-427.

BROSETA, D., FREDRICKSON, G.H., HELFAND E. ET LEIBLER, L. (1990). Molecular weight and polydispersity effects at polymer-polymer interfaces. Macromolecules, **23**, 132-139.

BORDEREAU, V., SHI, Z.H, UTRACKI, L.A., SAMMUT, P. ET CARREGA, M. (1992). Development of polymer blend morphology during compounding in a twin screw extruder. Part III experimental procedure and preliminary results. Polymer Engineering and Science, **32**, 1846-1856.

BORDREAU, K.A. (1991), A recycling concept: evaluation of functional components as compatibilizing agent. Proceeding of the 49th annual technical conference, SPE, 2562-2566.

BROSETA, D., FREDRICKSON, G.H., HELFAND, E. ET LEIBLER, L. (1990). Molecular weight and polydispersity effects at polymer-polymer interfaces. Macromolecules, **23**, 132-139.

BROWN, H.R., CHAR, K., DELINE, V.R. ET GREEN, P.F. (1993). Effect of a diblock copolymer on adhesion between immiscible polymers. I. PS-PMMA copolymer between PS and PMMA. Macromolecules, **26**, 4155-4160.

BUCKLEY, C.P. ET SALEM, D.R. (1990). Heat setting of oriented poly(ethylene-terephthalate); effect of deformation on mode, strain level and testing medium. Journal of Applied Polymer Sciences, **41**, 1707-1721.

BUCKLEY, C.P. ET SALEM, D.R. (1987). High temperature viscoelasticity and heat setting of poly(ethylene-terephthalate). Polymer, **28**, 69-85.

BUCKNALL, C.B. (1977). Toughened Plastics, Applied Science Publishers Ltd., Londre, 300-450.

BURKE, P.E., WEATHERLY G.C. ET WOODHAMS, R.T. (1987). Uniaxial roll drawing of isotactic polypropylene sheet. Polymer Engineering and Science, **27**, 518-523.

CARREAU P.J. (1972). Rheological equations from molecular network theories. Transaction of the society of Rheology, **16**, 99-127.

CARTÉ, T.L., ET MOET, A. (1993). Morphological origin of super toughness in poly(ethylene terephthalate)/polyethylene blends. Journal of Applied Polymer Science, **48**, 611-624.

CECERE, A., GRECO, R., RAGOSTA, G., SCARINZI, G. ET TAGLIALATELA, A. (1990). Rubber toughened polybutylene terephthalate: influence of processing on morphology and impact properties. Polymer, **31**, 1239-1244.

CHANG, H., SCHULTZ, J.M., ET GOHIL, R.M. (1993). Morphology of biaxially stretched Poly(ethylene terephthalate) film. Journal of Macromolecular Science- Part B Physics, **32**, 99-108.

CHAPPELAER, D.C. (1964). Interfacial tension between molten polymers. Polymer Preprint, **5**, 363- 371.

CHAPLEAU, N. ET FAVIS, B. D. (1995). Droplet /fibre transitions in immiscibles polymer blends generated during melt processing. Journal of Materials Science, **30**, 142-150.

CHAPLEAU, N., FAVIS, B.D. ET CARREAU, P.J. Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, (accepté).

CHEN, C.C. ET WHITE, J.L. (1993). Compatibilizing agents in polymer blends: interfacial tension, phase morphology, and mechanical properties. Polymer Engineering and Science, **33**, 923-930.

CHEN, I.M., SHIAH, C.M. (1989). Toughening of PET/HDPE polyblends from recycled beverage bottles. Proceeding of the 47th annual technical conference, SPE, 1802-1806.

CHEN, I.M., SHIAH, C.M. (1989), Producing tough PET/HDPE blends from recycled beverage bottles, Plastics Engineering, 10 octobre 1989, 33-35

CHESTERS A.K. (1991). The modelling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions: a review of current understanding. Transactions of the institut of chemical engineers. Part A., **69**, 259-270.

CIGANA, P., FAVIS, B.D. ET JEROME, R. (1996). Diblock copolymer as emulsifying agents in polymer blends: influence of molecular weight, architecture and chemical composition. Journal of Polymer Science: part B Polymer Physics, **34**, 1691-1700.

CIGANA, P., FAVIS, B.D., ALBERT, C. ET VU-KHANH, T. (1997). Morphology-interface-property relationships in polystyrene/ethylene-propylene rubber blends. 1. Influence of triblock copolymer interfacial modifier. Macromolecules, **30**, 4163-4169.

CIGANA, P. ET FAVIS, B.D. (1998). The relative efficacy of diblock and triblock copolymers for a polystyrene/ethylene-propylene rubber interface. Polymer, **39**, 3373-3378.

CRETON, C., KRAMER, E.J., CRETON, C.F. ET HUI, C. (1992). Failure Mechanisms of polymer interfaces reinforced with block copolymer. Macromolecules, **25**, 3075-3088.

CRETON, C., BROWN, H.R. ET DELINE, V.R. (1994). Influence of chain entanglement on the failure mode in block copolymer toughened interfaces. Macromolecules, **27**, 1774-1780.

CURRY, J.; KIANI, A. (1990). Commercial compounding technology for manufacture of an impact resistant engineering plastic from PET bottle scrap. Proceeding of the 49th annual technical conference, SPE, 1452-1456.

CURRY, J.; KIANI, A. (1990) Compounding recycled PET into impact-resistant plastics. Plastics Engineering, **17**, (novembre 1990), 37-39.

DAI, K.H., KRAMER, E.J. ET SHULL, K.R. (1992). Interfacial segregation in two-phase polymer blends with diblock copolymer additives: the effect of homopolymer molecular weight. Macromolecules, **25**, 220-225.

DAUBERNY, R.D., BUNN, C.W. ET BRAUN, C.D. (1954). Polarizabilities of C-C bond. Proceeding of the Royal Society, **226 A**, 531-534.

DE LAPLACE, P.S. (1805). Mécanique céleste. Courcier, Paris, Suppl au XI^{ème} Livre.

DECROIX, J.C., BOUVIER, M., ROUSSEL, A., NICCO, A. ET BRUNEAU, C.M. (1975). Study of the termoreversible crosslinking of copolymers having anhydride functions. Journal of Polymer Science: Polymer Symposium, **52**, 299-.

DEMARQUETTE, N.R. ET KAMAL, M.R. (1994). Interfacial Tension in polymer melts. I. An improved pendant drop apparatus. Polymer Engineering and Science , **34**, 1823-1833.

DOI, M. ET OHTA, T. (1991). Dynamics and rheology of complex interfaces. Journal of Chemical Physics, **95**, 1242-1248.

DOI, M.(1993). Rheology of textured materials. Complex Fluids, Lecture Notes in Physics, Springer (I. Garrido), New York, 1993), 221-242.

ELEMANS, P.H.M., JANSSEN, J.M.H., MEIJER, H.E.H., (1990). The measurement of interfacial tension in polymer/polymer systems: The breaking thread method. Journal of Rheology, **34**, 1311-1326.

ELEMANS, P.H.M., JANSSEN, J.M.H., MEIJER, H.E.H ET BOS, H.L. (1993). Transient phenomena in dispersive mixing. Chemical Engineering Science, **48**, 267-276.

ELMENDORP, J.J. ET MAALCKE, R.J. (1985). A study on polymer blending microrheology: part I. Polymer Engineering and Science, **25**, 1041-1047.

ELMENDORP, J.J. (1986). A study on polymer blending microrheology. Polymer Engineering and Science, **26**, 418-426.

ELEMENDORP, J.J. ET VAN DER VEGT, A.K. (1986). A study on polymer blending microrheology: part IV. The influence of coalescence on blend Morphology origination. Polymer Engineering and Science, **26**, 1332-1338.

FAISANT DE CHAMPCHESEL, J.B., BOWER, D.I., WARD, I.M., TASSIN, J.F. ET LORENTZ, G. (1993). Development of molecular orientation in sequentially drawn PET film. Polymer, **34**, 3763-3770.

FAVIS, B.D. ET CHALIFOUX, J.P. (1987). The effect of viscosity ratio on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends during processing. Polymer Engineering and Science, **27**, 1591-1600.

FAVIS, B.D. ET CHALIFOUX, J.P. (1988). Influence of composition on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends. Polymer, **29**, 1761-1767.

FAVIS, B.D. (1990). The effect of processing parameters on the morphology of an immiscible binary blend. Journal of Applied Polymer Science, **39**, 285-300.

FAVIS, B.D. ET WILLIS, J.M. (1990). Phase size/composition dependence in immiscible blends: experimental and theoretical considerations. Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, **28**, 2259-2269.

FAVIS, B.D. (1991). Polymer alloys and blends: recent advances. The Canadian Journal of Chemical Engineering, **69**, 619-625.

FAVIS, B.D. (1994). Phase size/interface relationships in polymer blends: the emulsification curve. Polymer, **35**, 1552-1556.

FAVIS, B.D., CIGANA, P., MATOS, M. ET TREMBLAY, A. (1997). Factors influencing the efficacy of an interfacial modifier for the interface in an immiscible polymer blend. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 27, 273-281.

FAYT, R., JEROME, R. ET TEYSSIE, PH. (1987). Characterization and control at interface in emulsified incompatible polymer blends. Polymer Engineering and Science, 27, 328-334.

FAYT, R., JEROME, R. ET TEYSSIE, PH. (1981). Molecular design of multicomponent polymer systems. I. Emulsifying effect of a poly(hydrogenated butadiene-b-styrene copolymer in LDPE/PS blends. Journal of Polymer Science: Part C Polymer Letters Edition, 19, 79-84.

FAYT, R., JEROME, R. ET TEYSSIE, PH. (1981). Molecular design of multicomponent polymer systems.II. Emulsifying effect of a poly(hydrogenated butadiene-b-styrene copolymer in a high density polyethylene/polystyrene. Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, 19, 1269-1272.

FAYT, R., JEROME, R. ET TEYSSIE, PH. (1982). Molecular design of multicomponent polymer systems. III. Comparative behavior of pure and tapered block copolymers in emulsification of blends of low density polyethylene and polystyrene. Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, 20, 2209-2217.

FAYT, R., JEROME, R. ET TEYSSIE, PH. (1986). Molecular design of multicomponent polymer systems. XII direct observation of the location of a block copolymer in low density polyethylene-polystyrene blends. . Journal of Polymer Science: Part C Polymer Letters Edition, 24, 25-28.

FAYT, R., JEROME, R. ET TEYSSIE, PH. (1989). Molecular design of multicomponent polymer systems. XIV. Control of the mechanical properties of polyethylene-polystyrene blends by block copolymers. Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, **27**, 775-793.

FAYT, R., JEROME, R. ET TEYSSIE, PH. (1989). Molecular design of multicomponent polymer systems. XV. Morphology and mechanical behavior of blends of low density polyethylene with acrylonitrile-butadiene styrene (ABS) emulsified by a poly(hydrogenated butadiene-b- methyl methacrylate) copolymer. Polymer Engineering and Science, **29**, 538-542.

FLORY, P. (1953). Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 495-593.

FORTELENY, I. ET KOVAR, J. (1989). Droplet size of the minor component in the mixing of melts of immiscible polymers. European Polymer Journal, **25**, 317-319.

GOHIL, R.M. (1994). Morphology-property relationship in oriented PET films: Microstructural Reorganization during Heat Treatment. Journal of Applied Polymer Science, **52**, 925-944.

GOHIL, R.M. (1993). Morphology-property relationship in oriented PET films: A role of in-plane crystalline orientation distribution on the film properties. Journal of Applied Polymer Science, **48**, 1635-1648.

GOHIL, R. M. AND SALEM, R.H.(1993). Orientation distribution in the noncrystalline regions of biaxially drawn poly(ethylene terephthalate) film: a chain-intrinsic fluorescence study. Journal of Applied Polymer Science, 47, 1989-1998.

GOPAL, E.S.R., (1968). Emulsion Science, P. Sherman, Ed., Academic Press, New York, 1-37.

GOPALAKRISHNAN, R., SCHULTZ, J.M. ET GOHIL, R. M. (1995). Effect of blend rheology on the transport property of oriented poly(ethylene terephthalate) Blends. Journal of Applied Polymer Science, 56, 1749-1759.

GORDON, D.H., DUCKET, R.A.ET WARD, I.M. (1994). A study of uniaxial and constant width drawing of polyethylene terephthalate). Polymer,35,2554-2559.

GUENTHER, G.K.ET BAIRD, D.G. (1996). An evaluation of the Doi-Ohta theory for an immiscible polymer blend. Journal of Rheology, 40, 1-20.

GUPTA, V.B. ET KUMAR, S. (1981). The effect of heat setting on the structural and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) fiber IV. Tensile properties ather than modulus and their dependences. Journal of Applied Polymer Science, 26, 1897-1905.

HARTLAND S. ET HARTLEY R.W. (1969). Axi Symetric Fluid-Fluid Interfaces., Elsevier, Amsterdam 137-198.

HU, G.H.ET LINDT, J.T. (1993). Monoesterification of styrene-maleic anhydride copolymers with alcohols in ethyl benzene: Catalysis and kinetics. Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, 31, 691-700.

HU, W., KOBERSTEIN, J.T., LINGELSER, J.P. ET GALLOT, Y. (1995). Interfacial reduction in polystyrene/poly(dimethylsiloxane) blends by the addition of poly(styrene-b-dimethylsiloxane). Macromolecules, **28**, 5209-5214.

HUISMAN, R. ET HEUVEL, H.M. (1989). The effect of spinning speed and drawing temperature on structure and properties of poly(ethylene terephthalate yarns. Journal of Applied Polymer Science, **37**, 595-616.

IMMIRZI, B., LAURIENZO, P., MALINCONICO, M. ET ARTUSCELLI, E. (1989). New elastomeric networks based on functionalized ethylene-propylene rubbers and hydroxyl terminated polybutadiene. I. A kinetic study on the monoesterification. Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, **27**, 829-838.

ISRAELS, R., JASNOW, D., BALAZS, A.C., GUO, L., KRAUSCH, G., SOKOLOV, J. ET RAFAILOVICH, M. (1995). Compatibilizing A/B blends with AB diblock copolymers: effect of copolymer molecular weight. Journal of Chemical Physics, **102**, 8149-8157.

KALFOGLOU, N.K., SKAFIDAS, D.S., KALLITSIS, J.P, LAMBERT, J.-C. AND VAN DER STAPPEN, L. (1995). Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/HDPE blends. Polymer, **36**, 4453-4462.

KAMAL, M.R., LAI-FOOK, R. ET DEMARQUETTE, N.R. (1994). Interfacial tension in polymer melts. PartII. Effects of Temperature and molecular weight on interfacial tension. Polymer Engineering and Science, **34**, 1834-1839.

KERNER, E.H. (1956). Proceeding of the Physical Society, **69B**, 808-827.

LACASSE, C. ET FAVIS, B.D. Effects of extruder type, compatibilizer level and composition on the morphology and impact strength of polyamide-6/ABS blends. Advances in polymer technology. Soumis.

LACROIX, C., ARESSY, M. ET CARREAU, P.J. (1997). Linear viscoelastic behavior of molten polymer blends: A comparative study of the Palierne and Lee and Park models, Rheologica Acta, **36**, 416-428.

LACROIX, C., GRMELA, M. ET CARREAU, P.J. (1998). Relationship between rheology and morphology for immiscible molten blends of polypropylene and ethylene copolymer under shear flow. Journal of Rheology, **42**, 41-62.

LEE, H.M. ET PARK, O.O. (1994). Rheology and dynamics of immiscible polymer blends. Journal of Rheology, **38**, 1405-1425.

LEIBLER, L. (1982). Theory of phase equilibria in mixtures of copolymers and homopolymers. 2. Interface near the consolute point. Macromolecules, **15**, 1283-1290.

LEIBLER, L. (1988). Emulsifying effect of block copolymers in incompatible polymer blends. Makromolecular Chemie: Macromolecular Symposium, **16**, 1-17.

LEPERS, J.-C., FAVIS, B.D. ET TABAR, R.J. (1997). The relative role of coalescence and interfacial tension in controlling dispersed phase size reduction during the compatibilization of polyethylene terephthalate/polypropylene blends. Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, **35**, 2271-2280.

LIANG, H. ET FAVIS, B.D. (1997). Surface modification strategies for multicomponent polymer systems. 2 Study of the interfacial tension and morphology of linear-low density polyethylene/poly(vinyl chloride) blends. Industrial Engineering Chemical Research, **36**, 1211- 1217.

LIANG H., FAVIS B.D., YU Y.S. AND EISENBERG, A. Surface modification strategy for multi-component polymer systems, IV Correlation between the interfacial tension and dispersed phase morphology in interfacially modified blends of LLDPE and PVC. Macromolecules, (soumis)..

LINDT, J.T. ET GHOSH, A.K. (1992). Fluid mechanics of the formation of polymer blends part I: Formation of lamellar structures. Polymer Engineering and Science, **32**, 1802-1813.

MACOSKO, C.W ET SCOTT, C. (1994). Models experiments for the interfacial reaction between polymers during reactive polymer blending. Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, **32**, 205-213.

MACOSKO, C.W., GUÉGAN, P., KHANDPUR, A.K., NAKAYAMA, A., MARECHAL, P. ET INOUE, T. (1996). Compatibilizers for melts blending: premade block copolymers. Macromolecules, **29**, 5590-5598.

MATOS, M., FAVIS, B.D. ET LOMELLINI, P. (1995). Interfacial modifications of polymer blends- the emulsification curves:1. Influence of molecular weight and chemical composition of the interfacial modifier. Polymer, **36**, 3899-3907.

METZNER, A.B. ET OTTO, R.E. (1957). AIChE Journal, **3**, 3-25.

MEKHILEF N., FAVIS, B.D. ET CARREAU, P.J. (1997). Morphological stability, interfacial tension and dual-phase continuity in polystyrene-polyethylene blend. Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, **35**, 293-308.

MINALE, M., MOLDENAERS, P. ET MEWIS, J. (1997). Effect of shear History on the morphology of immiscible polymer blends. Macromolecules, **30**, 5470-5475.

NOOLANDI, J. ET HONG, M.K. (1982). Interfacial Properties of immiscibles homopolymer blends in the presence of block copolymers. Macromolecules, **15**, 482-492.

NOOLANDI, J. (1984). Recent advances in the theory of polymeric alloys. Polymer Engineering and Science, **24**, 70-78.

NOOLANDI, J. ET HONG, M.K. (1984). Effect of block copolymers at a demixed homopolymer interface. Macromolecules, **17**, 1531-1537.

OTSUKA, N., YANG, Y., SAITO, H., INOUE, T. ET TAKEMURA, Y. (1998). Phase behaviour and morphology development in a blend of isotactic polypropylene and hydrogenated poly(styrene-co-butadiene). Polymer, **39**, 1533-1538.

PADDAY J.F. (1969). Surface and Colloid Science, Vol 1, E. Matijevic, ed., Wiley-Interscience, New-York, 39-252.

PAUL, D.R. ET NEWMAN, S. (1977). Polymer Blends, Academic Press, E.-U, chap. 15-33.

PETERMANN, J. ET RIECK, U. (1987). Morphology and mechanical properties of PET films crystallized under high strain rate. Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, 35, 279-293.

PLOCHOCKI, A.P., DAGLI, S.S. ET REWS, R.D. (1990). The interface in binary mixtures of polymers containing a corresponding block copolymer: effect of industrial mixing processes and of coalescence. Polymer Engineering and Science, 30, 741-752.

PESZKIN, P.N., SCHULTZ, J.M. ET LIN, J.S., (1986). Kinetics of fiber heat treatment. II. Poly(ethylene terephthalate) fiber. Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, 24, 2591-2616.

POLIZU, S., FAVIS, B.D. AND VUKHANH, T., Morphology/Interface/Properties relationships in PS/EPR blends 2. Diblock and triblock copolymer interfacial modifier: influence of areal density and interfacial tension. Macromolecules (Soumis).

LORD RAYLEIGHT (1879). Proceeding of the Royal Society, 29, 71-103.

RUMSCHEIDT, F.D. ET MASON, S.G. (1961). Journal of Colloid Science, 16, 238-251.

SALTIKOV, S.A. (1967). The determination of the size distribution of particles in a opaque material from measurement of the size distribution of their section. Proceeding of the second international congress for Stereology, Elias H Stereology, Helias springer verlag : New York, 163-173.

SAMBARU, P. ET JABARIN, S.A. (1993). Properties of oriented ternary blends of poly(ethylene terephthalate), high density polyethylene and compatibilizing agent. Polymer Engineering and Science, **33**, 827-837.

SCHAERTL, W., TSUTSUMI, K., KIMISHIMA, K. ET HASHIMOTO, T. (1996). FRS study of diffusional process in block copolymer/homopolymer blends containing glassy spherical micelles. Macromolecules, **29**, 5297-5305.

SCHREIBER, H.P., ET OLGUIN A. (1983). Aspect of dispersion and flow in thermoplastics-elastomers blends. Polymer Engineering and Science, **23**, 129-134.

SCOTT, C.E. ET MACOSKO, C.W. (1991). Model experiments concerning morphology development during the initial stage of polymer blending. Polymer Bulletin, **26**, 341-348.

SHIH, C.K., TYNAN, D.G. ET , DENELSBECK, D.A. (1991). Rheological properties of multicomponent polymer systems undergoing melting or softening during compounding. Polymer Engineering and Science, **31**, 1670- 1673.

SMOLUWCHOWSKI, Z. (1917). Physik. Chem., **92**, 129-142.

STONE, H.A., LEAL, L.G. ET BENTLEY, B.J. (1986). An experimental study of transient effect in the break-up of viscous drops. Journal of Fluid Mechanics, **173**, 131-158.

SUNDARARAJ, U., MACOSKO, C.W., ROLANDO, R.J. ET CHAN, H.T. (1993). Morphology development in polymer blends. Polymer Engineering and Science, **32**, 1814-1823.

SUNDARARAJ, U., MACOSKO, C.W. ET DORY, Y. (1995). Sheet formation in immiscibles polymer blends: model experiments on initial blend morphology. Polymer, **36**, 1957-1968.

SUNDARARAJ, U.ET MACOSKO, C.W. (1995). Drop Breakup and coalescence in polymer blends: the effects of concentration and compatibilization. Macromolecules, **28**, 2647-2657.

TANRATTANAKUL, V., HILTNER, A., BAER, E., PERKINS, W.G., MASSEY, P.L. ET MOET A. (1997). Toughening PET by blending with a functionalized SEBS block copolymer. Polymer, **38**, 2191-2200.

TANRATTANAKUL, V., HILTNER, A., BAER, E., PERKINS, W.G., MASSEY, P.L. AND MOET A. (1997). Effect of elastomer functionality on toughened PET. Polymer, **38**, 4117-4125.

TATE, K.R., PERRIN, A.R.ET WOODHAMS, R.T. (1988). Molecular orientation of polypropylene by rolling drawing. Polymer Engineering and Science, **28**, 1264-1263.

TAYLOR, G. I. (1932). Proceeding of the Royal Society, **A138**, 41-67.

TAYLOR, G. I. (1934). Proceeding of the Royal Society, **A146**, 501-539.

TREMBLAY, A., TREMBLAY, S., FAVIS, B.D., SELMANI, A. ET L'ESPERANCE, G. (1995). Locating the modifier in a polymer blend by electron energy loss spectroscopy. Macromolecules, **28**, 4771-4773.

TOKITA, N.(1977). Rubber Chemical Technology, 50, 292-309.

TOMOTIKA, S. (1935). On the instability of cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid. Proceeding of the Royal Society, A150, 322-337.

TORZA,S., COX, R.G. ET MASON, S.G. (1971). Particles motions in sheared suspensions XXVI Streamlines in and around liquids drops. Journal of Colloid Interface Science, 35, 529-543.

TORZA,S., COX, R.G. ET MASON, S.G. (1972).Particles motions in sheared suspensions XXVII Transient and steady deformations and burst of liquid drops. Journal of Colloid Interface Science, 38,, 395-411.

TRAUGOTT, T.D., BARLOW, J.W. ET PAUL, D.R. (1983). Mechanical compatibilization of high density polyethylene-poly(ethylene terephthalate) blends. Journal of Applied Polymer Science, 28, 2947-2959.

TJAHJADI, M., OTTINO, J.M. ET STONE, H.A. (1992). Satellite and subsatellite droplets formation in capillary break up. Journal of Fluid Mecanics, 243, 297-317.

TJAHJADI, M., OTTINO, J.M. ET STONE, H.A.(1994). Estimating interfacial tension vis ralaxation of drop shapes and filament break-up. AIChE Journal, 40, 385-394.

UTRACKI, L.A. ET SHI, Z.H. (1992). Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. PartI: droplet dispersion and coalescence- a review. Polymer Engineering and Science, 32, 1824-1833.

UTRACKI L.A. (1989). Polymer Alloys and Blends, Hanser publisher, New-York, 1-35.

VANOENE, H. (1972). Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow. Journal of Colloid Interface Science, **40**, 448-467.

VILGIS, T.A. ET NOOLANDI, J. (1990). Theory of homopolymer-block-copolymer blends. The search for an universal compatibilizer. Macromolecules, **23**, 2941-2947.

WATKINS, V.H. ET HOBBS, S.Y. (1993). Determination of interfacial tensions between BPA polycarbonate and styrene-acrylonitrile copolymers from capillary thread instability measurements. Polymer, **34**, 3955-3959.

WILLIS, J.M ET FAVIS, B.D. (1988). Processing-morphology relationships of compatibilized polyolefin/polyamide blends. Part I: the effect of an ionomer compatibilizer on blends morphology. Polymer Engineering and Science, **28**, 1416-1426.

WILLIS, J.M., FAVIS, B.D. ET LUNT, J.J. (1990). Reactive processing of polystyrene-co-maleic anhydride/elastomer blends: processing-morphology-property relationships. Polymer Engineering and Science, **30**, 1073-1084.

WISLER, G.E. (1990). Comingled plastics based on recycled soft drink bottles. Proceeding of the 48th annual technical conference, SPE, 1434-1438.

WU, S., (1989). Interfacial Thermodynamics, Polymer interface and Adhesion, Marcel Dekker, New-York, 1-28.

YOUNG, M.W., XANTHOS, M., BIESENBERGER, J.A. (1989). Polyblends of PP with PET: Effects of chemical modification. Proceeding of the 47th annual technical conference, SPE, 1835-1842.

YOUNG, M.W., XANTHOS, M. ET BIESENBERGER, J.A. (1990). Polypropylene/polyethylene terephthalate blends compatibilized through functionalization. Polymer Engineering and Science, 30, 355-365.

ANNEXE I: LA MÉTHODE DU FIL CASSANT

La méthode du fil cassant est une méthode dynamique permettant de mesurer la tension interfaciale entre deux matériaux.

A- Préparation des échantillons

Prenons deux polymères dont on veut mesurer la tension interfaciale, et un copolymère les émulsifiant. Afin de produire le fil, quelques granules de polymère seront déposées sur une plaque de verre propre et seront chauffées. Lorsque les granules commencent à fondre, elles sont mélangées à l'aide d'une pince propre. Une fois le polymère fondu, la pince sera rapidement retirée emportant avec elle un fin fil de polymère. L'épaisseur de ce fil dépendra de la vitesse avec laquelle il aura été produit. Les fils sont ensuite portés à haute température (inférieure à la température de fusion ou de cristallisation de celui-ci afin de ne pas le déformer) pendant quelques heures afin de permettre une relaxation des contraintes internes.

Les plaques de polymères seront produites dans une presse à main. Il est souhaitable d'obtenir l'épaisseur de film la plus petite possible afin de faciliter l'observation au microscope.

Pour déterminer quel polymère sera le fil et quel polymère sera la matrice, il faut connaître les températures de fusion (polymères semi-cristallins) ou les températures de transition vitreuse (polymères amorphes). Le polymère fondant (ou se ramolissant) le premier sera utilisé comme matrice et l'autre sera le fil. Dans le cas contraire le fil, fondant le premier serait complètement écrasé par la matrice. Dans la présente étude le PP a été

utilisé comme matrice (température de fusion: 165°C) et le PET comme fil (température de fusion: 265°C).

Le fil est placé en sandwich entre deux plaques de matrice puis est placé entre une lame de verre et un couvercle en verre. Le tout est ensuite placé dans un four chauffant et celui-ci est maintenu quelques minutes à une température inférieure au T_g ou à la température de fusion des deux polymères. Puis la température est augmentée jusqu'à une valeur située entre la température de fusion du fil et de la matrice. Il faut attendre quelques minutes pour que la matrice puisse entourer complètement le fil. Enfin, afin d'assurer un chauffage rapide, la température est augmentée jusqu'à 10°C en dessous de la température de fusion du fil et dès que l'équilibre thermique est atteint, la température de l'échantillon est portée jusqu'à la valeur de mesure.

Lorsque la tension interfaciale est mesurée en présence d'un compatibilisant, celui-ci doit être ajouté à la matrice. En effet, s'il est ajouté au polymère destiné à faire le fil, sera très difficile à produire à cause des phénomènes élastiques. De plus il a été constaté que la rupture de la fibre, en présence d'un copolymère est autant causée par la tension interfaciale que par les phénomènes élastiques se produisant dans celle-ci. Par contre, lorsque le copolymère a été ajouté à la matrice, celle-ci devient progressivement opaque, rendant la mesure difficile.

B- Mesure de la tension interfaciale.

L'évolution de la forme de la fibre permet de mesurer la tension interfaciale existant entre la fibre et la matrice. Dans le système étudié, un copolymère greffé devant réagir avec le PET a été utilisé. La quantité de copolymère pouvant réagir sera donc fonction de la

cinétique chimique et donc du temps. Cependant, comme il a été montré que cette réaction est très rapide à la température à laquelle nous travaillions, il a été considéré que la réaction s'est entièrement produite avant le début de la rupture du fil. L'évolution de la forme de la fibre est enregistré en cours d'expérimentation à l'aide d'une caméra reliée à un magnétoscope. Un encodage du temps est ajouté sur la bande vidéo.

Afin d'analyser les résultats obtenus, le magnétoscope a été relié à un ordinateur via une carte digitalisante de type Coreco Oculus. Le logiciel Visilog 4.1.3 a été utilisé pour traiter les images du fil. Dans un premier temps une réglette graduée au $10\mu\text{m}$ est filmée afin de calibrer le système optique. Les grossissements utilisés étaient de 160x, 320x et 640 x. Pour le grossissement de 640 x, chaque pixel représente environ un rectangle de $0.5\mu\text{m}$ x $0.46\mu\text{m}$. Lorsque une image est digitalisée, deux procédures peuvent être suivies afin de l'analyser: une procédure semi-automatique et une procédure automatique.

Procédure semi-automatique:

Une fois l'image amenée à l'écran, il est possible, en pointant deux points, d'obtenir la distance entre ces deux points. Cette méthode nous oblige à mesurer chaque maximum, chaque minimum et la distance entre ceux-ci. Par contre, lorsque l'interface entre la matrice et le fil est assez épaisse, il est possible de sélectionner exactement le point que l'on désire.

Procédure automatique:

L'image est amenée à l'écran et est sauvée puis le logiciel traite cette image en effectuant l'algorithme suivant.

- 1: Lecture du fichier.
- 2: Ajustement de certains paramètres manuellement: taille de la fibre (grosse ou petite) et couleur du fond afin d'optimiser le traitement de l'image.
- 3: Décomposition de l'image couleur en image noir et blanc
- 4: Segmentation de l'image (passage à une image binaire), puis érosion et reconstruction de celle-ci afin d'enlever les "impuretés" de l'image.
- 5: Approbation par l'utilisateur; si la segmentation n'est pas correcte, l'utilisateur peut modifier les paramètres et recommencer au point 4.
- 6: Tracé du contour de la fibre et comparaison avec l'image noir et blanc; l'utilisateur approuve ou n'approuve pas le tracé, retour éventuel au point 2.
- 7: Recherche du squelette de la fibre , détermination du rayon, des minima et des maxima et de la distance entre ceux-ci.

En utilisant ce logiciel, il est possible d'évaluer de manière précise le contour de la fibre, cependant il pose certains problèmes:

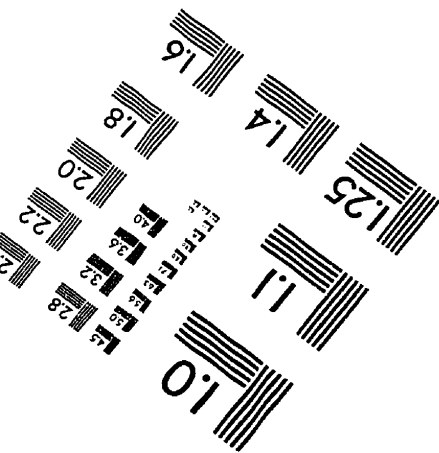
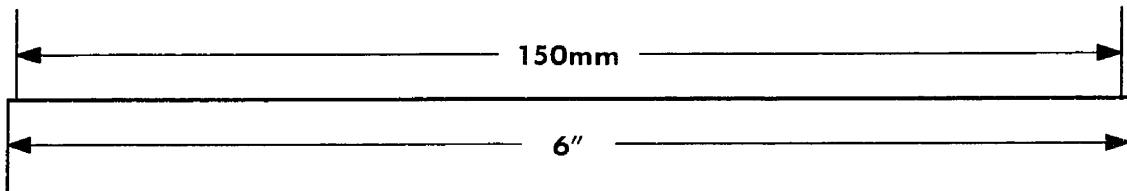
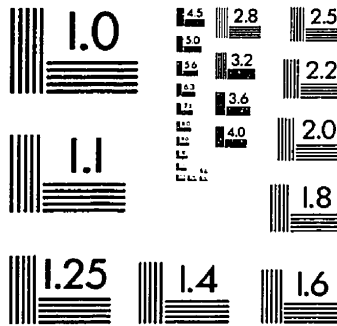
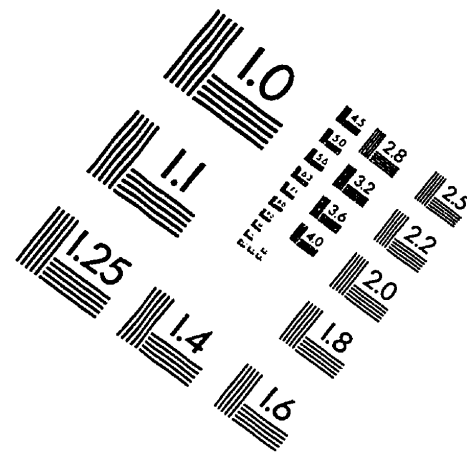
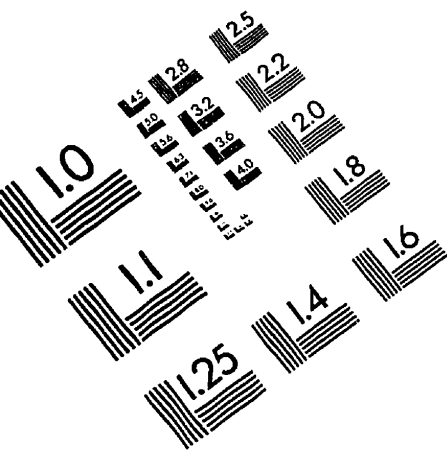
-l'image doit être très propre (pas de poussières sur les objectifs ni sur la lentille);

-la matrice doit être très transparente (l'utilisation pour les systèmes compatibles peut très vite s'avérer ardue);

-lorsque l'image n'est pas nette, le logiciel a de la difficulté à définir l'interface.

Il sera donc judicieux de combiner les méthodes semi-automatique et automatique en fonction de la qualité de l'image à traiter afin d'obtenir la meilleure mesure de la tension interfaciale.

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved

